



Synthèse, caractérisation structurale de complexes de thiosemicarbazones, semicarbazones et oximes mono et bifonctionnelles d'aldéhydes thiophéniques avec des métaux de transition. Etude de propriétés biologiques.

Kusaï Alomar

► **To cite this version:**

Kusaï Alomar. Synthèse, caractérisation structurale de complexes de thiosemicarbazones, semicarbazones et oximes mono et bifonctionnelles d'aldéhydes thiophéniques avec des métaux de transition. Etude de propriétés biologiques.. Chimie inorganique. Université d'Angers, 2012. Français. NNT : 2012ANGE0053 . tel-01277204

HAL Id: tel-01277204

<https://theses.hal.science/tel-01277204>

Submitted on 23 Feb 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Synthèse, caractérisation structurale de complexes de thiosemicarbazones, semicarbazones et oximes mono et bifonctionnelles d'aldéhydes thiophéniques avec des métaux de transition. Etude de propriétés biologiques.

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : chimie inorganique

ECOLE DOCTORALE VENAM

Présentée et soutenue publiquement
le 18 juin 2012
à la Faculté de Pharmacie d'ANGERS
par Kusai ALOMAR

Devant le jury ci-dessous :

Jacques METIN (rapporteur) : Professeur, Université d'Auvergne,
Clermont-Ferrand 1

Philippe BOUDEVILLE (rapporteur) : Professeur, Université de Montpellier 1

Geneviève BAZIARD (examineur) : Professeur, Université Paul Sabatier,
Toulouse 3

Marc SALLE (examineur) : Professeur, Université d'Angers

Anne LANDREAU (examineur) : Maître de conférences, Université d'Angers

Directeur de thèse : Gilles BOUET, Professeur, Université d'Angers

Laboratoire "Substances actives d'origine naturelle" (SONAS)

UPRES-EA 921, SFR QUASAV 4207, UFR des Sciences pharmaceutiques et
d'ingénierie de la santé, 16 Boulevard Daviers, 49100 ANGERS.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'UFR des Sciences Pharmaceutiques et Ingénierie de la Santé de l'Université d'Angers : laboratoire SONAS (UPRES-EA 921) des Substances d'Origine Naturelle et Analogues Structuraux. Ce travail a été encadré par le Professeur Gilles BOUET.

Je remercie mon directeur de thèse, le Professeur Gilles BOUET pour m'avoir dirigé pendant ces années malgré ses autres obligations qui se sont faites de plus en plus pesantes. Merci de m'avoir encadré et soutenu pendant tout ce temps et toujours dans la bonne humeur. Je vous remercie de m'avoir supporté pendant ces années qui ont passées très vite. Merci pour votre gentillesse sans limite ... Merci beaucoup.

Je remercie le directeur du laboratoire SONAS, le Professeur Pascal RICHOMME de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et de m'avoir donné les moyens de travailler dans de bonnes conditions

Je remercie le Docteur Mustayeen KHAN pour son soutien et ses conseils, son aide morale et sa gentillesse tout au long de ce travail.

Je remercie chaleureusement le Docteur Anne LANDREAU pour avoir effectué les tests biologiques et de m'avoir aidé à améliorer et accomplir ce travail, ainsi que pour son soutien et sa gentillesse.

Je remercie chaleureusement les ingénieurs Magali ALLAIN et Cécile MEZIERE (Laboratoire MOLTECH-Anjou) pour leur aide à la résolution structurale et les micro-analyses ... merci.

Je tiens à remercier le Professeur Jean-Philippe BOUCHARA, le directeur du laboratoire (GEIPH), de m'avoir permis d'effectuer les tests biologiques au sein de son laboratoire.

Je remercie le Docteur Vincent GAUMET (Laboratoire de Chimie Physique et Minérale, UFR Pharmacie, Clermont-Ferrand) pour l'aide à la résolution structurale.

Je souhaite exprimer un grand merci à tous les membres du laboratoire SONAS : Pr. Olivier DUVAL, Pr. Denis SERAPHIN, Docteur Jean-Jacques HELESBEUX, Docteur Séverine DERBRE, Docteur Isabelle BAGLIN, Docteur David GUILLET, Docteur Anne-Marie LERAY-RICHOMME et le Docteur Sabine MALLET. Merci aux thésards d'avant et docteurs d'aujourd'hui : Samuel BERTRAND, Amélie DULAC, Sylvie MOREL, Sabrina BELAID, Ghislain TSAGUE KEN.

Merci aux thésards d'aujourd'hui : Khalid MAHMOOD et Alexis LAVAUD, Luc SERO, Tai DANG, Khaled ALSABEL.

Je tiens à remercier le Professeur Marc SALLE et le Docteur Abdelkrim EL-GHAYOURY (Laboratoire MOLTECH-Anjou) pour leur soutien.

J'adresse aussi mes remerciements aux professeurs : P. SAULNIER, M.C. VENIER, et aux Docteurs : G. LARCHER, B. PECH, J. BENOIT pour leur sympathie, leur soutien et leur gentillesse.

J'adresse mes remerciements à Patrick LEROY (responsable du service de reprographie et audiovisuel) pour sa gentillesse sans limite, son aide, son soutien et ses précieux conseils et sa bonne humeur ... merci Patrick.

Je remercie aussi le Docteur El Mostapha JOUAD et le Docteur Joumaa MERZA pour leur soutien, leurs conseils, leur aide et leur gentillesse.

Je remercie l'ensemble des personnels de la faculté de pharmacie pour leur accueil et leur gentillesse.

Sans pouvoir les citer tous, je n'oublie pas tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué directement ou indirectement à ce travail et je tiens à les en remercier bien sincèrement.

Je dédie ce travail à ma famille et mes proches.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

Chapitre 1 : ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

1.	INTRODUCTION	3
2.	LES THIOSEMICARBAZONES	4
2.1.	Présentation des thiosemicarbazones	5
2.1.1.	Tautomérie	5
2.1.2.	Géométrie <i>cis-trans</i>	7
2.1.3.	Les liaisons hydrogène	9
2.2.	Les complexes métalliques des monothiosemicarbazones	11
2.2.1.	Complexes mononucléaires avec une thiosemicarbazone monodentée	11
2.2.2.	Complexes mononucléaires avec une thiosemicarbazone bidentée	12
2.2.3.	Complexes mononucléaires avec un ligand thiosemicarbazone tridenté	14
2.2.4.	Complexes polynucléaires	14
2.3.	Les complexes métalliques des dithiosemicarbazones et des bis(thiosemicarbazones)	19
2.3.1.	Complexes métalliques de dithiosemicarbazones	20
2.3.2.	Complexes de bis(thiosemicarbazones)	20
3.	LES SEMICARBAZONES	24
3.1.	Présentation des semicarbazones	24
3.1.1.	Les liaisons hydrogène des semicarbazones	26
3.2.	Complexes métalliques des monosemicarbazones	27
3.3.	Complexes métalliques de disemicarbazones et de bis(semicarbazones)	30
4.	LES OXIMES	31
4.1.	Généralités sur les oximes	31
4.2.	Les liaisons hydrogène	32
4.3.	Les différents modes de coordination des oximes	33
4.4.	Complexes métalliques des oximes	34
4.4.1.	Complexes métalliques des mono oximes	35
4.4.2.	Complexes métalliques des bis(oximes)	38
4.4.3.	Dioximes mixtes	40
4.4.4.	Les complexes métalliques des trioximes	41
4.4.5.	Les complexes métalliques des polyoximes	42
5.	LIGANDS MIXTES	44
6.	PROPRIETES BIOLOGIQUES	46
7.	CONCLUSION	47

Chapitre 2 : LES THIOSEMICARBAZONES ET LEURS COMPLEXES

1.	INTRODUCTION	55
2.	SYNTHESES.	56
2.1.	Synthèse des ligands	56

2.1.1.	Thiosemicarbazone du thiophène-3-carboxaldéhyde (3TTSCH)	56
2.1.2.	Bis(thiosemicarbazone) du thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde (2,3BTSTCH ₂)	57
2.2.	Synthèse des complexes	57
2.2.1.	Synthèse des complexes de 3TTSCH	58
2.2.2.	Synthèse des complexes de (2,3BTSTCH ₂)	61
3.	ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE	64
3.1.	Etude cristallographique des ligands	64
3.1.1.	Structure de la thiosemicarbazone du thiophène-3-aldéhyde (3TTSCH)	64
3.1.2.	Structure de la thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde bis(thiosemicarbazone) (2,3BTSTCH ₂)	69
3.2.	Etude cristallographique des complexes	76
3.2.1.	Complexe [Ni(3TTSC) ₂]	76
3.2.2.	Complexe [ZnCl ₂ (3TTSCH) ₂]	81
3.2.3.	Complexe [CdBr ₂ (3TTSCH) ₂]	86
3.2.4.	Complexe [Ni(2,3BTSTCH)]Cl	90
3.3.	Cas particulier du complexe [C₆H₅N₂S][ZnCl₃(C₆H₄N₂S)]	96
4.	DETERMINATION DE LA STRUCTURE DES AUTRES COMPLEXES	101
4.1.	Complexes de la 3TTSCH	102
4.1.1.	Étude des spectres dans l'infrarouge et l'infrarouge lointain	102
4.1.2.	Étude des spectres de RMN du proton	104
4.1.3.	Analyse thermique : DSC	105
4.1.4.	Propositions de structures.	107
4.2.	Complexes de la 2,3BTSTCH₂	111
4.2.1.	Étude des spectres dans l'infrarouge et l'infrarouge lointain	111
4.2.2.	Étude des spectres de RMN du proton	112
4.2.3.	Analyse thermique : DSC	113
4.2.4.	Proposition de structures.	115
5.	CONCLUSION	118

Chapitre 3 : LES SEMICARBAZONES ET LEURS COMPLEXES

1.	INTRODUCTION	123
2.	SYNTHESES	123
2.1.	Synthèse des ligands	123
2.1.1.	Semicarbazone du thiophène-3-carboxaldéhyde (3STCH)	123
2.1.2.	Bis(semicarbazone) du thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde (2,3BSTCH ₂)	124
2.2.	Synthèse des complexes	125
2.2.1.	Synthèse des complexes de la semicarbazone du thiophène-3-carboxaldéhyde (3STCH)	125
2.2.2.	Synthèse des complexes de la bis(semicarbazone) du thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde (2,3BSTCH ₂)	127
3.	ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE	129
3.1.	Etude cristallographique des ligands	129

3.1.1. Structure de la semicarbazone du thiophène-3-aldéhyde (3STCH)	129
3.1.2. Structure de la thiophène-2,3- dicarboxaldéhyde semicarbazone (2,3BSTCH ₂)	133
3.2. Etude cristallographique du complexe [NiBr(2,3BSTCH ₂)(H ₂ O)]Br	141
 4. DETERMINATION DES STRUCTURES DES COMPLEXES	 148
4.1. Complexes de la 3STCH	148
4.1.1. Étude des spectres dans l'infrarouge et l'infrarouge lointain	148
4.1.2. Étude de la résonance magnétique nucléaire du proton	149
4.1.3. Analyse thermique : DSC	149
4.1.4. Propositions de structures	150
4.2. Complexes avec la 2,3BSTCH₂	151
4.2.1. Étude des spectres dans l'infrarouge et l'infrarouge lointain	151
4.2.2. Étude de la résonance magnétique nucléaire du proton	153
4.2.3. Analyse thermique : DSC	153
4.2.4. Propositions de structures	155
4.2.5. Cas particulier du complexe avec le chlorure de zinc anhydre	157
5. CONCLUSION	161

Chapitre 4 : LES OXIMES ET LEURS COMPLEXES

1. INTRODUCTION	163
2. SYNTHESSES	163
2.1. Synthèse des ligands	163
2.1.1. Thiophène-3-carboxaldéhyde oxime (3TCOH)	163
2.1.2. Bis(oxime) du thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde (2,3BTCOH ₂)	164
2.1.3. 2-acétamido-3-carboxaloxime thiophène	165
2.2. Synthèse des complexes	167
2.2.1. Synthèse des complexes de 3TCOH	167
2.2.2. Synthèse des complexes de 2,3BTCOH ₂	169
3. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE	171
3.1. Etude cristallographique des ligands	171
3.1.1. Structure de l'oxime du thiophène-3-carboxaldéhyde (3TCOH)	171
3.1.2. Structure de 2,3BTCOH ₂	173
3.1.3. Structure de la 2-acétamido-3-carboxaloxime thiophène.	176
3.2. Etude cristallographique des complexes	180
3.2.1. Structure de [CoCl ₂ (3TCOH) ₄]	181
3.2.2. Structure de [CuCl ₂ (3TCOH) ₄]	182
3.2.3. Structure de [CoBr ₂ (3TCOH) ₄]	183
3.2.4. Structure de [NiBr ₂ (3TCOH) ₄]	191
4. DETERMINATION DES STRUCTURES DES COMPLEXES	197
4.1. Complexes de 3TCOH	197
4.1.1. Étude des spectres infrarouges	197
4.1.2. Étude de la résonance magnétique nucléaire de proton RMN ¹ H	198
4.1.3. Analyse thermique : DSC	199

4.1.4. Propositions de structures	200
4.2. Complexes de 2,3BTCOH₂	203
4.2.1. Étude des spectres infrarouges	203
4.2.2. Étude de la résonance magnétique nucléaire du proton RMN ¹ H	204
4.2.3. Analyse thermique : DSC	205
4.2.4. Propositions de structures	205
5. CONCLUSION	208

Chapitre 5 : ACTIVITES BIOLOGIQUES

1. INTRODUCTION	210
2. DETERMINATION DE L'ACTIVITE ANTIFONGIQUE	212
2.1. Microorganismes utilisés et conditions de culture	212
2.2. Méthode de diffusion en milieu solide	213
2.2.1. Préparation des suspensions fongiques	214
2.2.2. Préparation des solutions des composés	214
2.2.3. Mesure de l'activité antifongique	214
2.3. Méthode de diffusion en milieu liquide	215
2.3.1. Préparation de l'inoculum fongique	215
2.3.2. Préparation des solutions stocks de composés	216
2.3.3. Evaluation de l'activité antifongique	216
3. DETERMINATION DE L'ACTIVITE BACTERIOSTATIQUE	217
3.1. Souches bactériennes testées	217
3.2. Préparation des solutions	218
3.3. Préparation de l'inoculum bactérien	218
4. EVALUATION DE LA CYTOTOXICITE	218
5. RESULTATS DES ACTIVITES BIOLOGIQUES	218
5.1. 3TTSCH et ses complexes	219
5.1.1. Activité antifongique	219
5.1.2. Activité antibactérienne	221
5.2. 2,3TBTSCH₂ et ses complexes	223
5.3. 3STCH et ses complexes	224
5.4. 2,3BSTCH₂ et ses complexes	224
5.5. 3TCOH et ses complexes	225
5.6. 2,3BTCOH₂ et ses complexes	226
5.7. Résultats des études de cytotoxicité	227
6. DISCUSSION DES RESULTATS	229

CONCLUSION GENERALE

ANNEXES

Introduction générale

La chimie de coordination est une discipline qui associe le plus souvent la chimie inorganique et la chimie organique : les molécules organiques (comme ligands) et un ion inorganique comme élément central.

Elle a connu un développement important, non seulement dans le domaine de la chimie structurale, des applications analytiques, mais également en raison des propriétés biologiques ou thérapeutiques d'un certain nombre de complexes.

Les thiosemicarbazones, les semicarbazones et les oximes ont une grande aptitude à donner des complexes avec les métaux de transition. Elles sont aussi très actives biologiquement et de nombreuses études montrent que la complexation peut influencer leur activité biologique.

Dans le cadre des travaux en chimie de coordination effectués au sein du laboratoire des Substances d'Origine Naturelle et Analogues Structuraux (SONAS), des oximes, des semicarbazones et des thiosemicarbazones furaniques et leurs complexes avec des métaux des transitions ont été déjà synthétisés et caractérisés ainsi que certaines de leurs propriétés biologiques.

Suite à ces travaux sur les hétérocycles pentagonaux furaniques, nous avons choisi un autre cycle pentagonal, le thiophène. En effet, dans la littérature, peu de travaux ont été publiés sur les oximes, les semicarbazones et/ou les thiosemicarbazones thiophéniques. Parmi celles-ci les dérivés obtenus avec des groupements fonctionnels situés en position 3 sont très peu décrits. Il nous a paru intéressant de pouvoir étudier les modes de complexation selon la position du groupement fonctionnel, c'est-à-dire en 2 ou en 3 sur le cycle thiophénique. Ce travail nous permet aussi de comparer les aptitudes à la complexation de la thiosemicarbazone, de la semicarbazone et de l'oxime obtenues à partir des mêmes dérivés thiophéniques monofonctionnels.

Enfin, comme les travaux portant sur les dérivés monofonctionnels sont beaucoup plus nombreux que ceux sur les dérivés difonctionnels, nous avons élargi notre travail à l'étude des dérivés du thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde. Enfin, cette dernière série de composés nous permettra une comparaison des propriétés complexantes des dérivés monofonctionnels en position 2 précédemment décrits dans la littérature, en position 3 et les dérivés difonctionnels en positions 2 et 3 décrits dans notre travail.

Nous commencerons par présenter nos résultats de synthèse et d'étude structurale des ligands et des complexes avec les thiosemicarbazones, puis ceux obtenus avec les semicarbazones et enfin avec les oximes. Nous présenterons pour terminer les résultats de tests biologiques.

Chapitre 1

Analyse bibliographique

1. INTRODUCTION

Les molécules comportant la double liaison $C=N$ dans l'enchaînement $R-C=N-R'$ ont été beaucoup étudiées à cause des nombreuses propriétés de ce motif fonctionnel tant sur le plan des propriétés acido-basiques qu'oxydo-réductives, voire même photochimiques [1].

Les thiosemicarbazones, les semicarbazones et leurs dérivés sont les principaux sous-groupes d'hydrazones ($-C=N-N-$), à côté des thioaroylhydrazones et des oxyaroylhydrazones. Ce sont des composés qui s'obtiennent habituellement par la condensation d'une cétone ou d'un aldéhyde avec le thiosemicarbazide, le semicarbazide [2]. Les oximes sont des imines qui contiennent le groupe ($-C=N-OH$) ; elles sont synthétisées par réaction d'une cétone ou d'un aldéhyde avec l'hydroxylamine. Ces trois groupements fonctionnels qui contiennent l'enchaînement azométhine ($-C=N-$) sont connus pour leur pouvoir de complexer les cations métalliques bivalents, dont les plus couramment décrits sont ceux des métaux de transition. Ce pouvoir complexant est dû au fait qu'elles manifestent leur fonction basique, au sens de Lewis, lors de la formation d'un complexe, à cause du doublet électronique de l'atome d'azote dans la double liaison $C=N$ que possède leur structure.

L'existence de différents atomes donneurs dans ces molécules, assure la stabilité de leurs complexes : principalement l'atome d'azote de la fonction imine et celui de soufre de la fonction thioamide (thiosemicarbazone), l'atome d'oxygène du carbonyle (semicarbazone) et l'atome d'oxygène de l'hydroxyle (oxime) ainsi que d'autres atomes à caractère donneur provenant de l'hétérocycle portant la fonction ou d'un autre groupement fonctionnel.

Les dérivés d'hétérocycles (furane, thiophène, pyrole, pyridine) portant un groupement thiosemicarbazone ou semicarbazone ou oxime en position 3 ont été très peu étudiés dans la littérature, cela est dû à l'effet stérique qui impose l'intervention des atomes donneurs des groupements fonctionnels seuls, sans intervention de l'atome donneur de

l'hétérocycle. A l'opposé, il est observé, notamment dans le cas des hétérocycles azotés, la coordination par le seul hétéroatome du cycle [3, 4].

Nous donnerons ici, pour chaque cas, quelques exemples représentatifs de la classe de complexes présentés.

2. LES THIOSEMICARBAZONES

Les thiosemicarbazones ($RR'C=N-NH-C(S)-NH_2$) sont une classe de composés possédant un large spectre d'applications biologiques ou thérapeutiques. Ainsi, elles ont été étudiées pour leurs propriétés antitumorales, antivirales (y compris contre le VIH), antibactériennes, antipaludiques, antifongiques, anti-inflammatoires [5-10].

Parmi elles, celles obtenues à partir d'un groupement fonctionnel carbonyle situé en position 2 sur des hétérocycliques notamment pentagonaux, ont fait l'objet de nombreuses études. De plus, si la thiosemicarbazone est située en position 3 ou 4 sur l'hétérocycle, il est souvent décrit une diminution de l'activité biologique, probablement en raison d'une moindre capacité à complexer les cations métalliques, car l'implication de l'hétéroatome du cycle est alors impossible [11].

Les thiosemicarbazones apparaissent comme ligands dans des complexes avec des ions des métaux de transition. La formation des liaisons de coordination met en jeu les atomes de soufre et d'azote de l'hydrazine. Comme les thiosemicarbazones, les complexes métalliques ont été également largement étudiés pour déterminer leurs activités pharmacologiques potentielles. Leurs complexes métalliques se montrent généralement plus actifs que la thiosemicarbazone libre. Ceci est vérifié, en particulier, avec les complexes des métaux de transition 3d [12].

2.1. Présentation des thiosemicarbazones

2.1.1. Tautomérie

Les thiosemicarbazones présentent des formes relativement simples selon le nombre, la nature et la position des substituants. Les structures les plus simples sont représentées à la figure 1-1 :

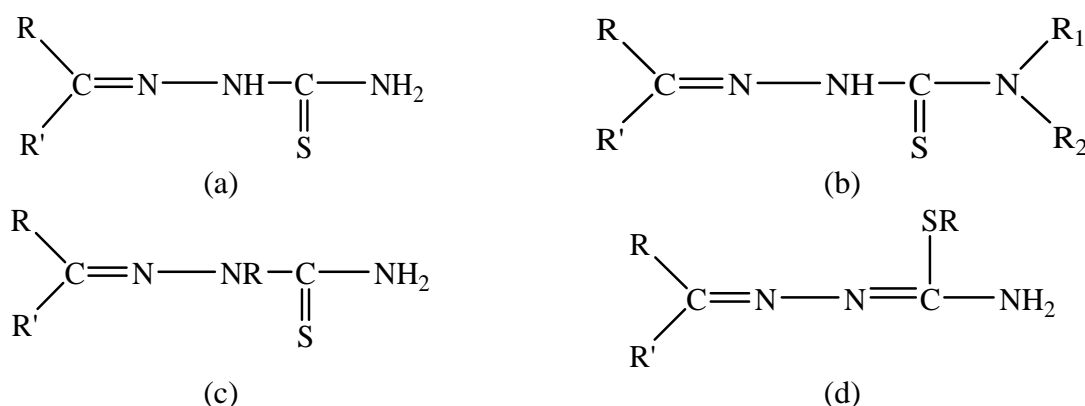


Figure 1-1 : Structures des thiosemicarbazones.

Selon les cas, il est possible de distinguer (a) :

- Les thiosemicarbazones de cétones : R et R' = alkyle ou aryle
- Les thiosemicarbazones d'aldéhydes : R = alkyle ou aryle et R'=H
- Les thiosemicarbazones d'amides : R = alkyle ou aryle et R'=NHR''
- Les thiosemicarbazones d'esters : R = alkyle ou aryle et R'=OR''

Il est possible d'inclure d'autres thiosemicarbazones, présentant des substituants sur l'atome d'azote du thioamide (b) ou de l'hydrazine (c) ou sur l'atome de soufre du thioamide (d).

Les thiosemicarbazones présentent le phénomène de tautomérie (Figure 1-2). À l'état solide, elles existent principalement sous la forme thione (1). En solution, toutefois, il existe un autre tautomère qui est la forme thiol (2). La complexation a généralement lieu après ionisation de la fonction thiol, ce qui entraîne la formation d'un chélate dans lequel la thiosemicarbazone forme un cycle à cinq chaînons comprenant l'ion métallique. Si un

autre site donneur d'électrons D (Tableau 1-1) est présent dans la structure de ces ligands, il est possible d'observer alors la formation de trois liaisons de coordination [13]. Parfois deux ions métalliques participent à la coordination en formant trois voire quatre liaisons de coordination avec le groupement thiosemicarbazone, c'est pourquoi la thiosemicarbazone a des modes de coordination très variés, résumés dans le tableau 1-1 ci-dessous.

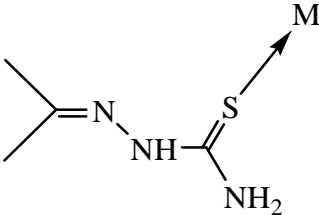
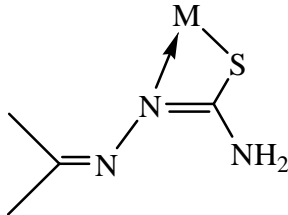
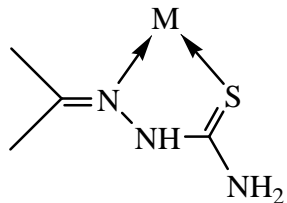
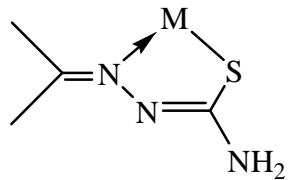
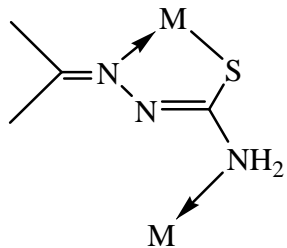
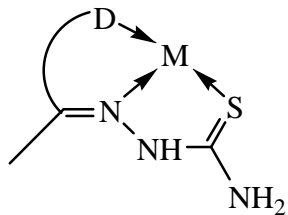
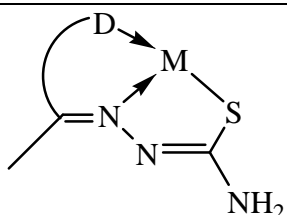
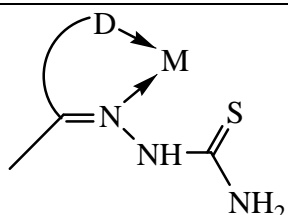
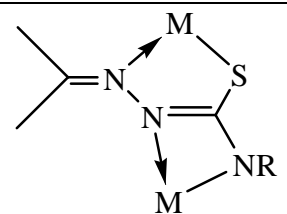
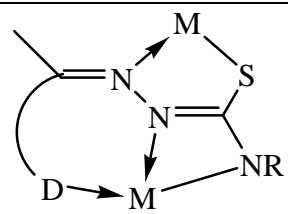
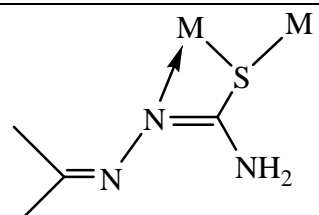
Schéma de coordination	Références	Schéma de coordination	Références
	[14-17]		[18]
	[19]		[20-22]
	[23]		[24-26]
	[27-29]		[30, 31]
	[32]		[32, 33]
	[34]	<p>D = atome donneur</p> <p>M = cation métallique</p>	

Tableau 1-1 : Modes de coordination dans les complexes de thiosemicarbazones.

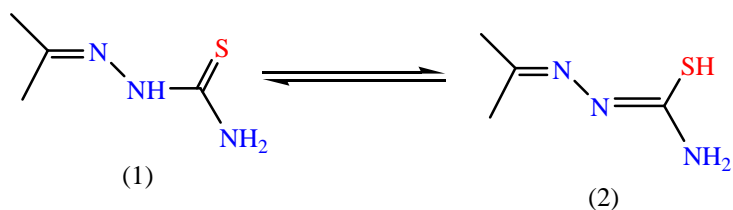


Figure 1-2 : Tautomérie des thiosemicarbazones.

En solution, une thiosemicarbazone est présente sous la forme d'un mélange des deux formes tautomériques : thione et thiol. La forme thione (1) se comporte généralement comme un ligand bidenté neutre alors que la forme thiol (2) conduit à la formation d'un ligand bidenté (ou tridenté) mono négatif par déprotonation [35].

2.1.2. Géométrie *cis-trans*

En général, l'atome de soufre (thiosemicarbazone) est en position *trans* (configuration *E*) par rapport à la double liaison C=N-, cette configuration a été remarquée chez la plupart des thiosemicarbazones et des semicarbazones comme montré à la formule I de la figure 1-3.

Il y a plusieurs facteurs électroniques et stériques qui peuvent contribuer à l'adoption de cet arrangement. Il est probable que la configuration *trans* place l'amine et l'atome d'azote de l'azométhine dans une position convenable pour former des liaisons hydrogène intramoléculaires. Lorsque le groupe amine terminal est une amine tertiaire, la thiosemicarbazone cristallise avec l'atome de soufre en position *cis* par rapport à la double liaison de l'azométhine (configuration *Z*) comme montré sur la structure II de la figure 1-3. Enfin, la substitution de l'atome d'hydrogène hydrazinique ne change pas la configuration, mais la présence d'un substituant sur l'atome de soufre (fonction thioéther) fait que la molécule adopte une configuration *Z* (figure 1-3, III) [13, 36].

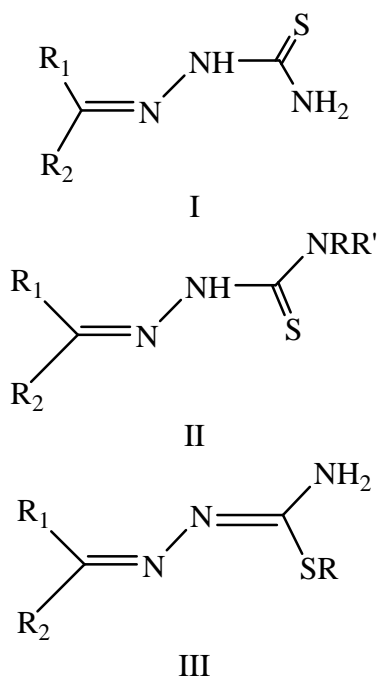


Figure 1-3 : Géométrie des thiosemicarbazones.

Si la molécule porte un atome donneur supplémentaire près du groupe thiosemicarbazone, la thiosemicarbazone peut avoir une configuration *cis* ou deux isomères *trans* et *cis* à cause des liaisons hydrogène intramoléculaires qui peuvent s'établir entre l'hydrogène de l'hydrazine et l'atome donneur supplémentaire. C'est le cas, par exemple, de la pyridine-2-formyl thiosemicarbazone (Figure 1-4) [37].

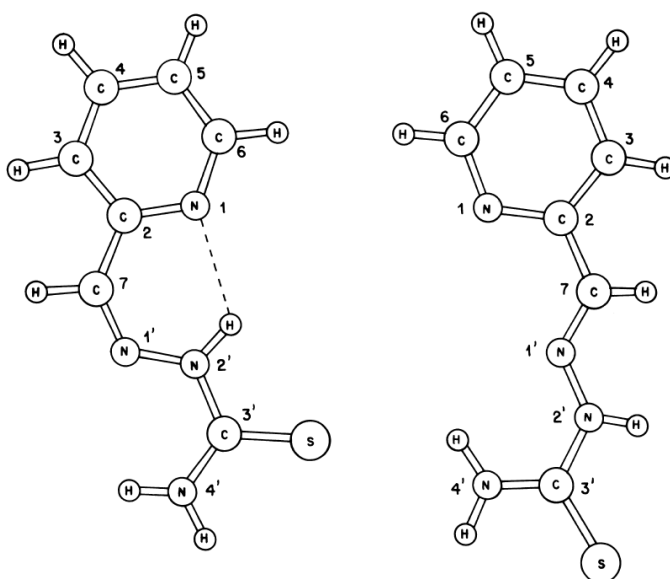


Figure 1-4 : Configurations de la pyridine-2-formyl thiosemicarbazone.

Parfois, la complexation peut changer la configuration du ligand comme dans le cas de la 5-méthyl-2-furfural thiosemicarbazone dans laquelle le ligand isolé a une configuration *trans*, mais après complexation du nickel(II), le ligand présente une configuration *cis* avec rotation de 180° autour de la liaison C=N- au cours de la complexation [38]. Dans la suite de ce document nous utiliserons les notations *cis* (*Z*) et *trans* (*E*).

2.1.3. Les liaisons hydrogène

La charge négative des doublets électroniques des atomes donneurs dans une molécule avec plusieurs atomes coordinateurs potentiels peut être utilisée pour la formation des liaisons de coordination avec un métal ainsi que des liaisons hydrogène intra et/ou intermoléculaires. En général, les thiosemicarbazones ont la configuration *trans* qui est assurée par la présence de la liaison hydrogène entre l'azote de l'imine et un atome d'hydrogène de l'amide comme observé dans le cas de la (*E*)-2-[(1*H*-indol-3-yl)méthylène] thiosemicarbazone (Figure 1-5) [39].

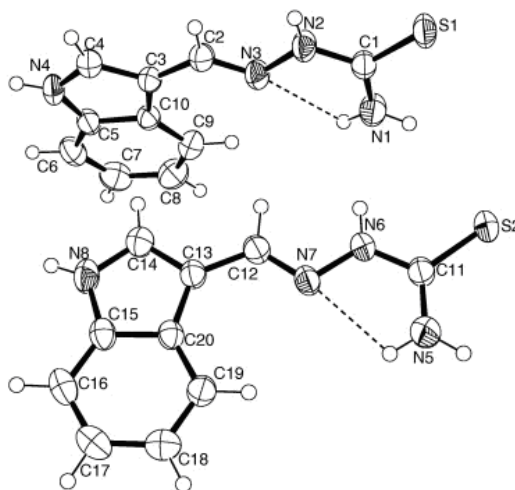


Figure 1-5 : Liaison hydrogène intramoléculaire de la (*E*)-2-[(1*H*-indol-3-yl)méthylène] thiosemicarbazone.

Dans le cas de la thiosemicarbazone de la pyridine-2-carboxaldéhyde (PyTsc), l'atome de soufre présentant un maximum de densité électronique devrait conduire à la meilleure liaison avec l'ion métallique. Cependant, la charge effective sur l'atome d'azote de l'hétérocycle explique la possibilité de former des liaisons hydrogène avec les atomes

d'azote du groupement thiosemicarbazone. De plus, la valeur élevée du moment dipolaire du ligand confirme les diverses formes ioniques tautomères et la présence de liaisons hydrogènes au sein du ligand comme indiqué sur la figure 1-6. Il a été montré que ces liaisons persistent au sein du complexe [Pd(PyTsc)Cl] représenté à la figure 1-7 [40].

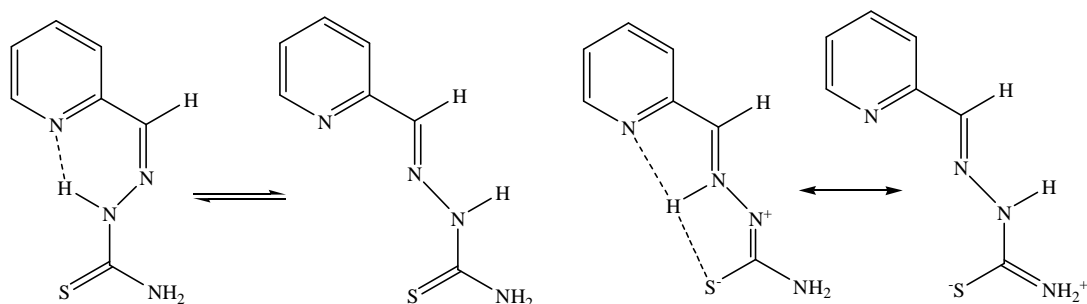


Figure 1-6 : Formes tautomères et résonance de la forme polaire de la thiosemicarbazone de la pyridine-2-carboxaldéhyde (PyTsc).

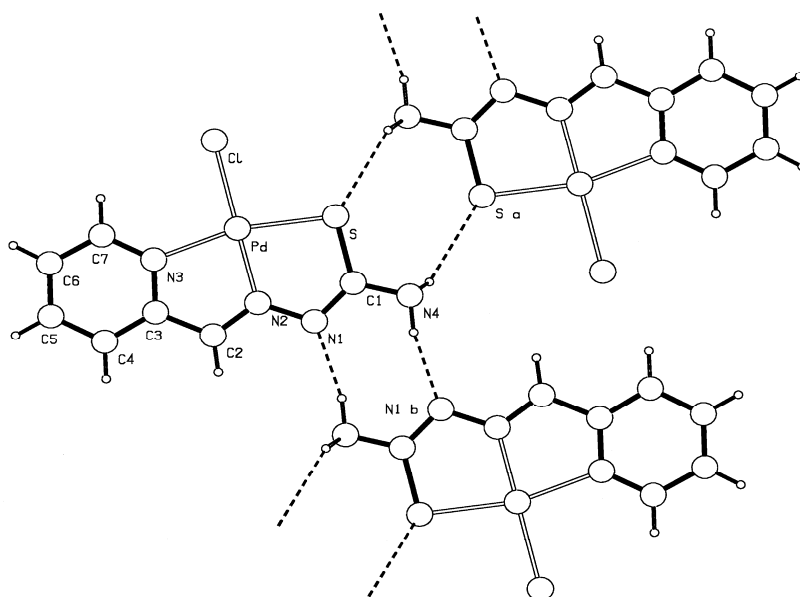


Figure 1-7 : Liaisons hydrogène intermoléculaires du complexe [Pd(PyTsc)Cl].

D'une manière générale, les liaisons hydrogène intermoléculaires ou intramoléculaires au sein de ces complexes sont essentiellement observées à l'état solide [41].

2.2. Les complexes métalliques des monothiosemicarbazones

Selon les structures chimiques des molécules auxquelles elles sont liées et les ions métalliques qui participent à la coordination, les groupements thiosemicarbazones simples peuvent donner lieu à des complexes dans lesquelles elles sont soit monodentées, soit bidentées mais rarement tridentées ou tétradentées.

2.2.1. Complexes mononucléaires avec une thiosemicarbazone monodentée

Il existe peu de travaux correspondant à ce mode de coordination. Celui-ci a été décrit dans certains complexes du cadmium, du zinc et du mercure avec les thiosemicarbazones du 2-formyl pyrrole et du 2-acétyl pyrrole [42].

La coordination par l'intermédiaire d'un seul atome coordinateur n'est possible que dans le cas où les ligands se présentent avec une configuration *trans* et quand l'atome de soufre du groupement thioamide est non substitué. Les complexes des thiosemicarbazones monodentées sont généralement du type $[ML_2X_2]$ où L est le ligand monodenté et X un halogénure. Ainsi, dans le cas où $M = Cd(II)$, $Zn(II)$, $Hg(II)$ et $X = Cl$, Br ou I , les études ont prouvé que la coordination se fait uniquement par l'atome de soufre. Le ligand conserve une configuration *trans* dans le complexe, comme dans le cas des complexes de cadmium et de zinc avec la thiosemicarbazone du 4-méthoxybenzaldéhyde [16, 43, 44] (Figure 1-8).

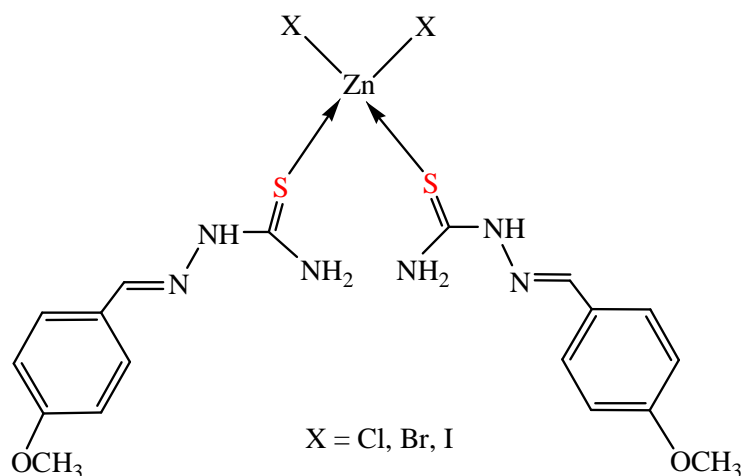


Figure 1-8 : Complexes de la thiosemicarbazone du 4-méthoxybenzaldéhyde.

Un autre exemple dans lequel la thiosemicarbazone ne participe à la coordination que par un seul atome est le complexe du tricarbonylrhénium(I) avec la 2-pyridine formamide thiosemicarbazone (HL^2). Le groupement thiosemicarbazone participe à la coordination à travers l'azote de l'imine seulement, l'autre liaison est effectuée par l'azote du cycle pyridinique (Figure 1-9) [30].

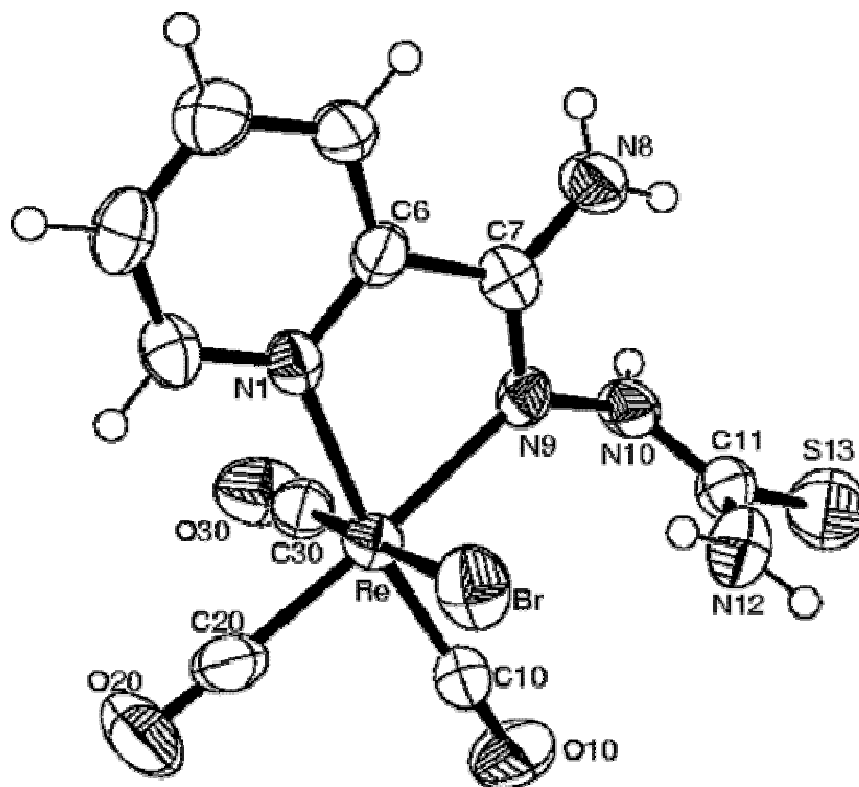


Figure 1-9 : Structure de $[Re(CO)_3Br(HL^2)]$.

2.2.2. Complexes mononucléaires avec une thiosemicarbazone bidentée

Généralement, lorsque la thiosemicarbazone se présente sous la configuration *cis* et que l'atome de soufre du groupement thioamide n'est pas alkylé, elle se comporte au cours de la complexation comme un ligand bidenté se coordonnant au cation métallique par les atomes de soufre (thione) et d'azote (imine). Ce mode de complexation apparaît lorsque la thiosemicarbazone est non-substituée ou lorsque les substituants ne contiennent pas d'atomes donneurs. C'est le cas, par exemple du complexe de cuivre(II) de la thiosemicarbazone du 3-furaldéhyde comme représenté sur la figure 1-10 [38, 45].

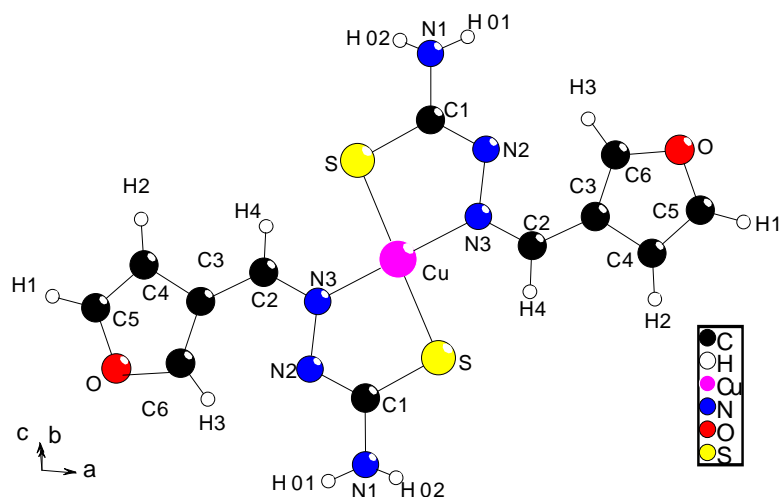


Figure 1-10 : Complexe de cuivre (II) de la thiosemicarbazone du 3-furaldéhyde.

Un autre mode de coordination inhabituel a été remarqué pour des complexes de thiosemicarbazones dont le ligand est bidenté. La coordination est effectuée à travers les atomes de soufre (thiol déprotoné) et d'azote (hydrazine) comme dans le complexe de ruthénium de la thiosemicarbazone du 4-nitro benzaldéhyde $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bztsc-NO}_2)]^-$ représenté à la figure 1-11 [46].

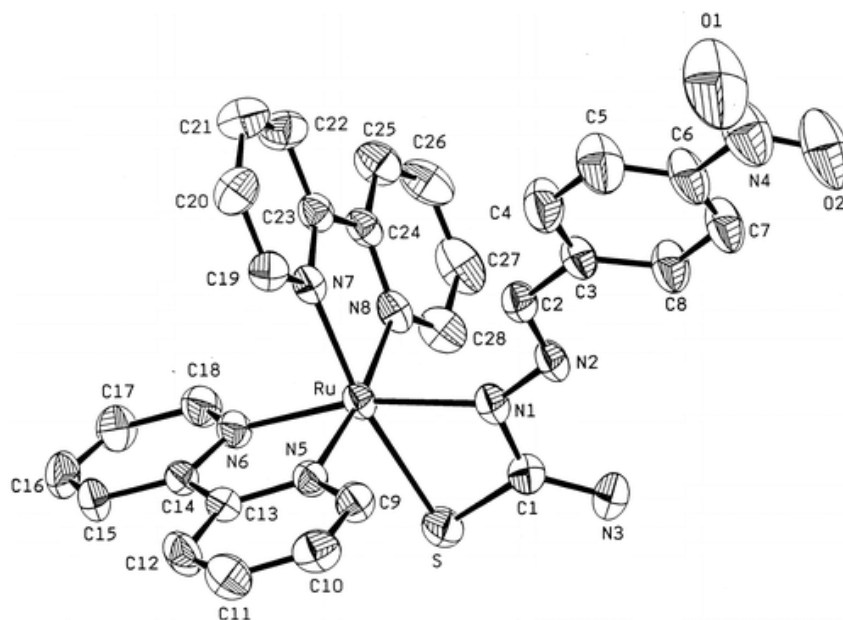


Figure 1-11 : Structure du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bztsc-NO}_2)]^-$.

2.2.3. Complexes mononucléaires avec un ligand thiosemicarbazone tridenté

Le ligand peut être tridenté grâce à la présence d'un atome donneur supplémentaire sur les fragments portant la thiosemicarbazone. C'est le cas, par exemple, du complexe de nickel(II) avec la thiosemicarbazone de la di-2-pyridylcétone N^4,N^4 -(butane-1,4-diyl), dont l'atome d'azote de l'hétérocycle participe à la coordination. Ce complexe est reproduit à la figure 1-12 [27].

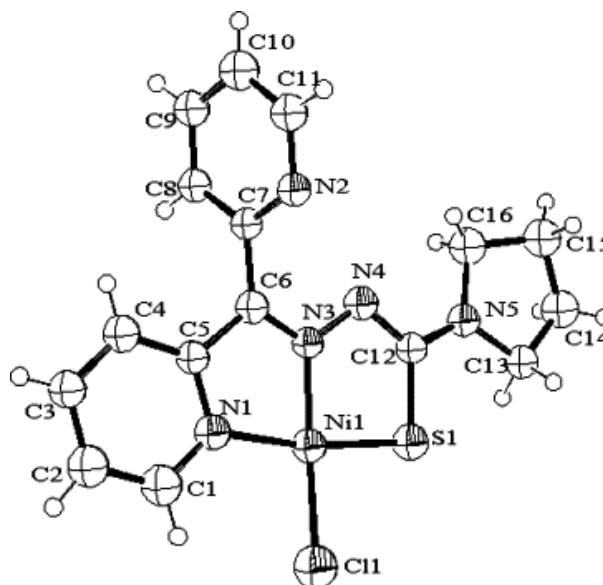


Figure 1-12 : Complexe de nickel(II) avec la thiosemicarbazone de la di-2-pyridylcétone N^4,N^4 -(butane-1,4-diyl).

2.2.4. Complexes polynucléaires

Les exemples précédents montrent des complexes mononucléaires qui impliquent un seul ion métallique avec un ou deux ligands. Il existe un autre mode de complexation dans lequel le complexe est binucléaire, comme par exemple le complexe de cuivre(II) avec la thiosemicarbazone du pyridine-2-carbaldéhyde dans lequel deux ions métalliques participent à la coordination avec deux ligands (Figure 1-13) [47].

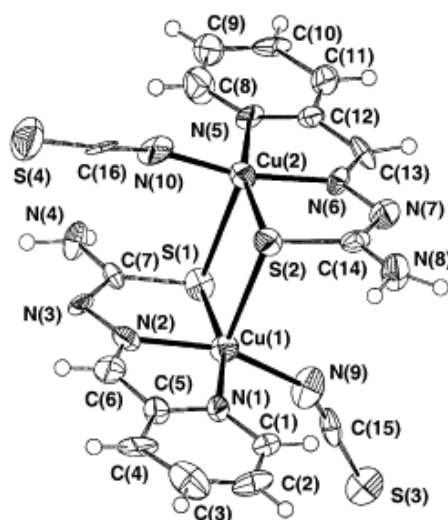


Figure 1-13 : Exemple de complexe binucléaire.

Il est possible d'obtenir un seul complexe associant deux complexes semblables (même ion métallique) à travers un pont pour former un seul composé, comme dans le cas de la thiosemicarbazone du 2-hydroxybenzaldéhyde (L) avec le Cu(II) ou le Ni(II) par réaction du complexe mononucléaire $[ML(H_2O)]$ avec la 4,4'-bipyridine (bipy) pour donner $[(NiL)_2bipy]$ et $[(CuL)_2bipy].CH_3CN$ (figure 1-14) [48].

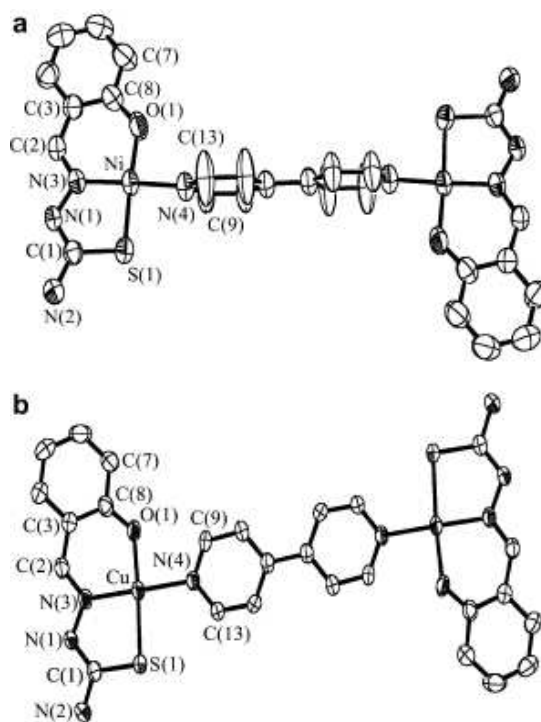


Figure 1-14 : Complexes $[(NiL)_2bipy]$ (a) et $[(CuL)_2bipy]$ (b).

Il existe également des possibilités de complexes trinucéaires. C'est le cas du (2-picoloylcarbonyl) thiosemicarbazonato cuivre(II) où trois ions cuivre(II) sont impliqués dans le complexe, avec deux ligands tridentés [49]. Ce complexe est représenté à la figure 1-15.

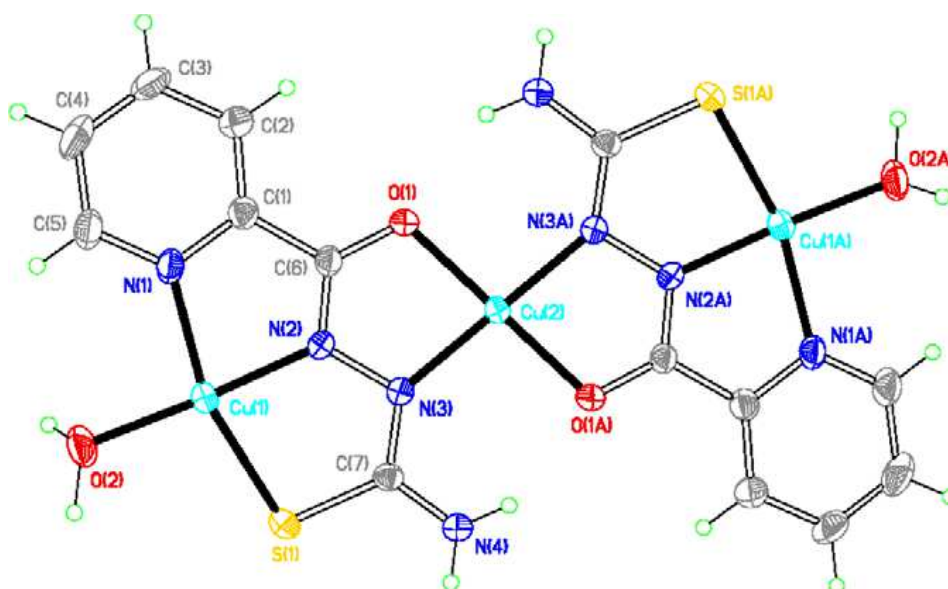


Figure 1-15 : Exemple de complexe trinucéaire.

Parfois la thiosemicarbazone est tétradentée, elle forme des complexes binucéaires dont tous les atomes porteurs de doublets participent à la coordination (l'azote de l'imine, l'azote de l'amine, l'azote de l'hydrazine, et le soufre du thiol). C'est le cas du complexe de la thiosemicarbazone de l'acétophénone de formule $(\text{Me}_2\text{Ga})[\text{PhMeCNNC}(\text{S})\text{NPh}](\text{GaMe}_2)$ reproduit ci-dessous (Figure 1-16) [32].

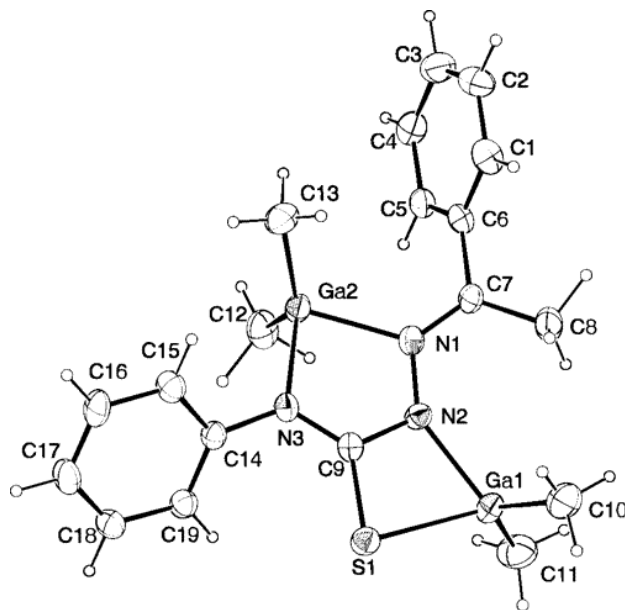
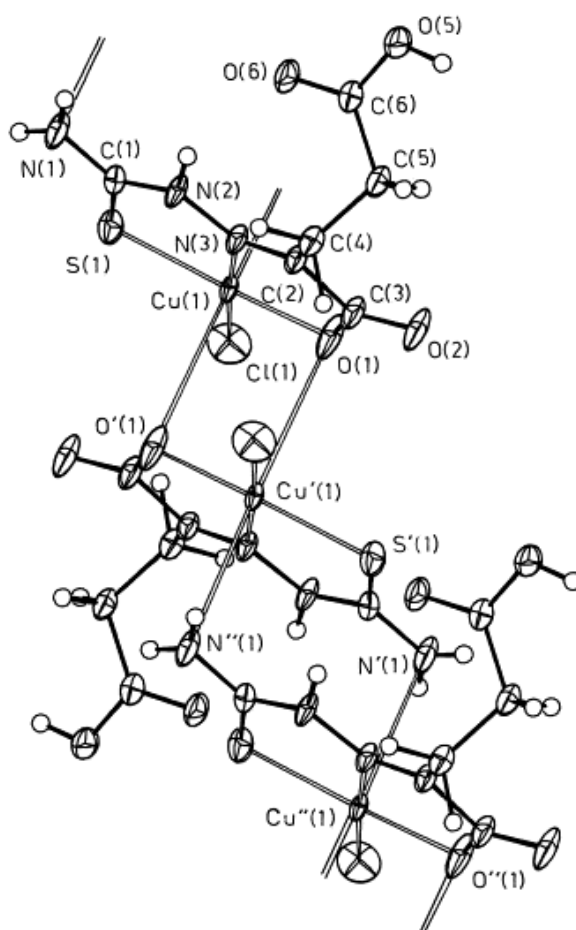
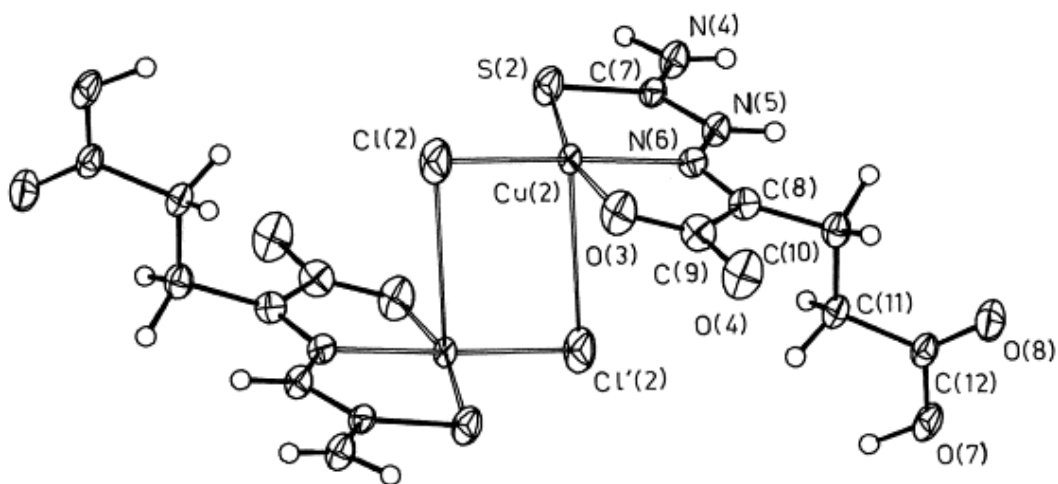


Figure 1-16 : Structure du complexe $(\text{Me}_2\text{Ga})[\text{PhMeCNNC}-(\text{S})\text{NPh}](\text{GaMe}_2)$.

Enfin, le groupement thiosemicarbazone peut conduire à des complexes polymériques. C'est le cas du complexe de la thiosemicarbazone de l'acide α -cétoglutarique avec le cuivre(II) de formule globale $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{ct})\text{Cl}]_n \cdot [\text{Cu}(\text{H}_2\text{ct})\text{Cl}]_2$. Dans cette structure (Figure 1-17), il y a deux atomes de cuivre indépendants et la structure cristalline est constituée de deux parties complexes : $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{ct})\text{Cl}]_n$ et $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{ct})\text{Cl}]_2$. Dans la première (Figure 1-17 (a)), le cuivre (1) est hexacoordiné. Les monomères sont liés entre eux grâce à deux liaisons de coordination associant le cuivre et un atome d'oxygène du groupement acide carboxylique. La deuxième partie complexe est le dimère $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{ct})\text{Cl}]_2$ formé grâce à un pont chlorure, le cuivre (2) est ici pentacoordonné [50].



(a)



(b)

Figure 1-17 : Complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{ct})\text{Cl}]_n.[\text{Cu}(\text{H}_2\text{ct})\text{Cl}]_2$.

2.3. Les complexes métalliques des dithiosemicarbazones et des bis(thiosemicarbazones)

Les dithiosemicarbazones et les bis(thiosemicarbazones) sont deux sous-familles des thiosemicarbazones. Il s'agit de molécules dans lesquelles il y a présence de deux groupements thiosemicarbazones.

Les composés dans lesquels deux fragments « thiosemicarbazone » sont reliés entre eux par l'intermédiaire de l'atome d'azote du groupement amino terminal sont des dithiosemicarbazones et la coordination implique habituellement un seul ion métallique et le ligand est alors tétradenté, selon le schéma S-N-N-S (Figure 1-18).

La présence de deux groupements (thiosemicarbazone) portés par une même molécule conduit aux bis(thiosemicarbazones). Dans les complexes correspondants, la molécule est également tétradentée et ceux-ci peuvent être mononucléaires ou binucléaires [51, 52].

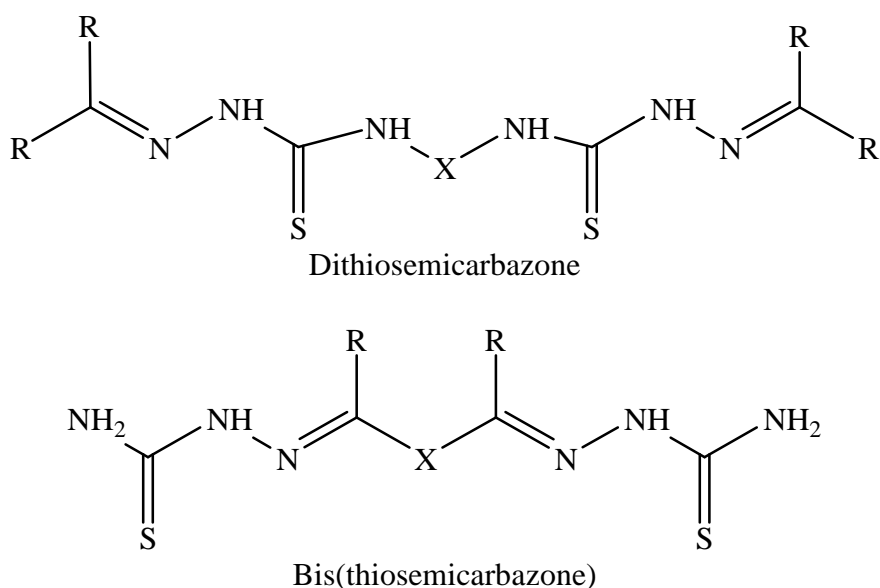


Figure 1-18 : Dithiosemicarbazone et bis(thiosemicarbazone),
X = groupement aliphatique ou aromatique.

2.3.1. Complexes métalliques de dithiosemicarbazones

Les dithiosemicarbazones ont été très peu étudiées comme ligand malgré leur forte aptitude de complexation des ions métalliques et leurs activités biologiques ainsi que celles de leurs complexes.

Comme une dithiosemicarbazone possède deux groupements thiosemicarbazone, il est possible d'impliquer un ou deux ions métalliques pour former des complexes mono ou binucléaires. Ainsi, T. Stringer *et al.* ont étudié une série de dithiosemicarbazones de la salicylaldimine reliées par des ponts éthylène ou phénylène. Avec le palladium, ils ont obtenu des complexes binucléaires (Figure 1-19) [52].

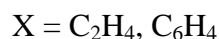
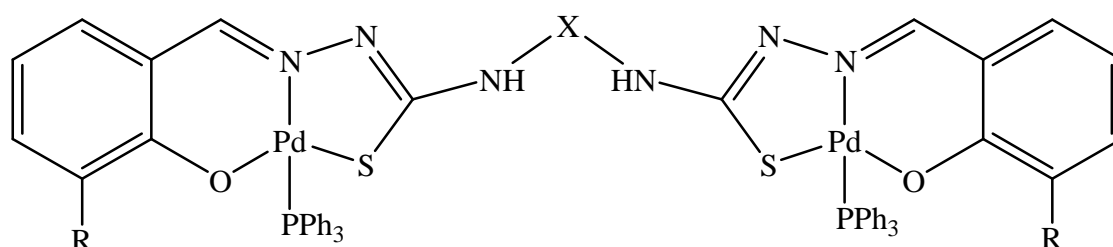


Figure 1-19 : Complexe binucléaire de dithiosemicarbazone.

2.3.2. Complexes de bis(thiosemicarbazones)

Les complexes de bis(thiosemicarbazones) ont été largement étudiés, principalement les complexes avec les sels de cuivre car ils sont connus comme agents potentiellement antitumoraux [53]. Les ligands sont généralement tétradentés et ils forment souvent des complexes mononucléaires comme le complexe de la 1-phénylglyoxal bis(*N*(3)-diéthylthiosemicarbazone) avec l'ion cuivre(II) [54]. La coordination s'effectue grâce aux deux atomes d'azote de l'imine et aux deux atomes de soufre du groupement thiol déprotonné. Ce composé est représenté à la figure 1-20.

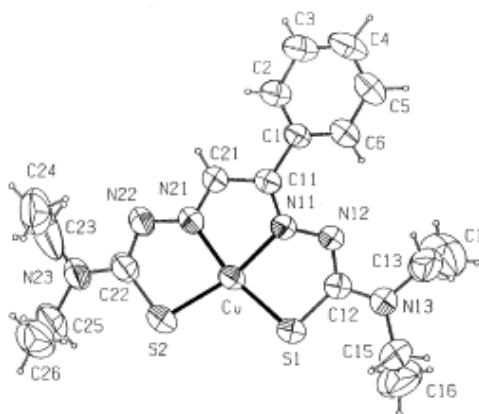


Figure 1-20 : Complexe de la 1-phénylglyoxal bis(*N*(3)-diéthylthiosemicarbazone) avec l'ion cuivre(II).

Les bis(thiosemicarbazones) forment aussi, entre autres, des complexes avec le nickel(II), dans lesquels le métal est coordonné tétraédriquement à deux atomes de soufre et à deux atomes d'azote [55]. Sur l'exemple donné à la figure 1-21 dans laquelle R et R' sont (R = R' = C₆H₅), (R = Me; R' = *n*-butyl), (R = Me; R' = *n*-amyl), (R = R' = Me), (R = R' = H), il est à noter que ce sont les formes thiol déprotonnées des groupements thiosemicarbazones qui apparaissent dans le complexe.

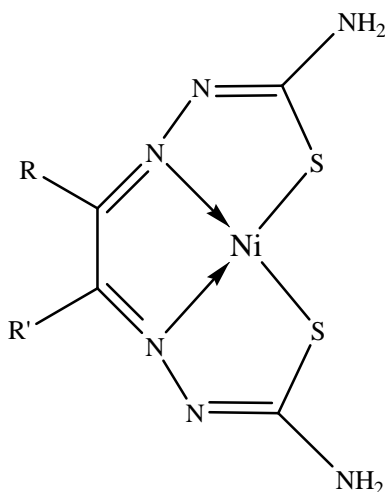


Figure 1-21 : Complexes de dérivés de bis(thiosemicarbazones) avec le nickel(II).

Les atomes coordinateurs supplémentaires qui existent sur les parties liées aux deux groupements thiosemicarbazones peuvent aussi participer à la coordination comme dans le cas de la 2,6-diacétylpyridine-bis(thiosemicarbazone) (H₂L¹) avec le fer(III) de formule [H₂L¹Fe^{III}Cl₂]Cl (Figure 1-22) et le cobalt(II) dans lequel l'atome d'azote de l'hétérocycle participe aussi à la coordination [56]. Il faut signaler que dans le cas de [H₂L¹Fe^{III}Cl₂]Cl, le

fer est lié à deux ions chlorure et le troisième chlorure est impliqué dans une liaisons hydrogène avec la fonction amine terminale.

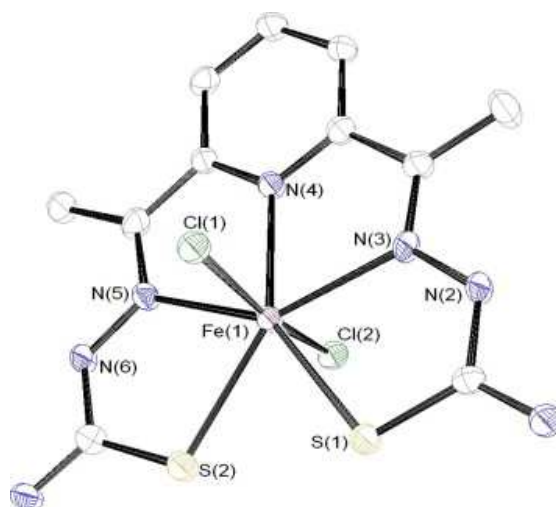


Figure 1-22 : Le cation [dichloro-2,6-diacetylpyridine-bis(thiosemicarbazone) fer(III)]⁺.

Comme la thiosemicarbazone monofonctionnelle, la bis(thiosemicarbazone) peut aussi conduire à des complexes binucléaires avec les métaux de transition. Dans le cas du complexe de la benzyle bis(thiosemicarbazone) avec le cadmium(II), deux ligands et deux ions métalliques forment le complexe. Un atome de soufre de chaque ligand forme deux liaisons de coordination avec les deux ions métalliques, conduisant à un dimère (Figure 1-23) [23].

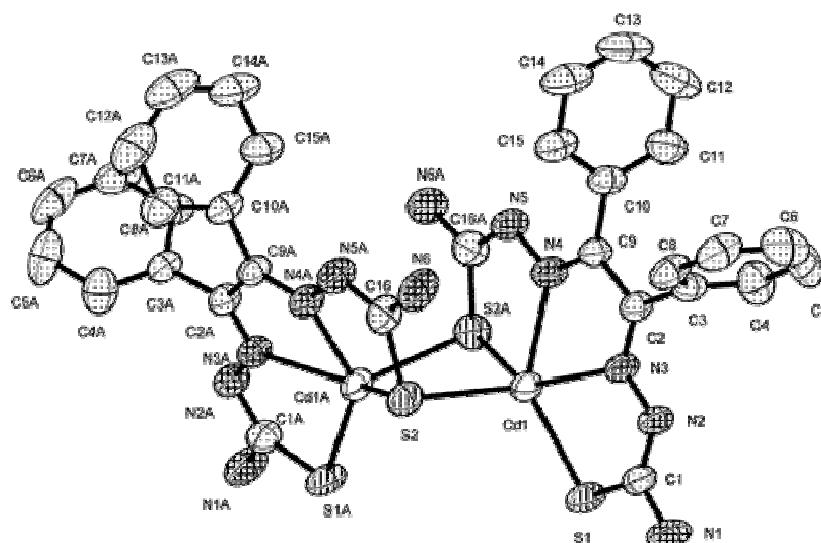


Figure 1-23 : Complexe de la benzyle bis(thiosemicarbazone) avec le cadmium(II).

La 3,5-diacétyl-1,2,4-triazole bis(4-éthylthiosemicarbazone) (H_2L^1) forme avec le palladium(II) un complexe tétranucléaire et sa structure contient deux motifs $[Pd_2(H_2L^1)]^+$ liés entre eux via un pont disulfure comme présenté à la figure 1-24 [57].

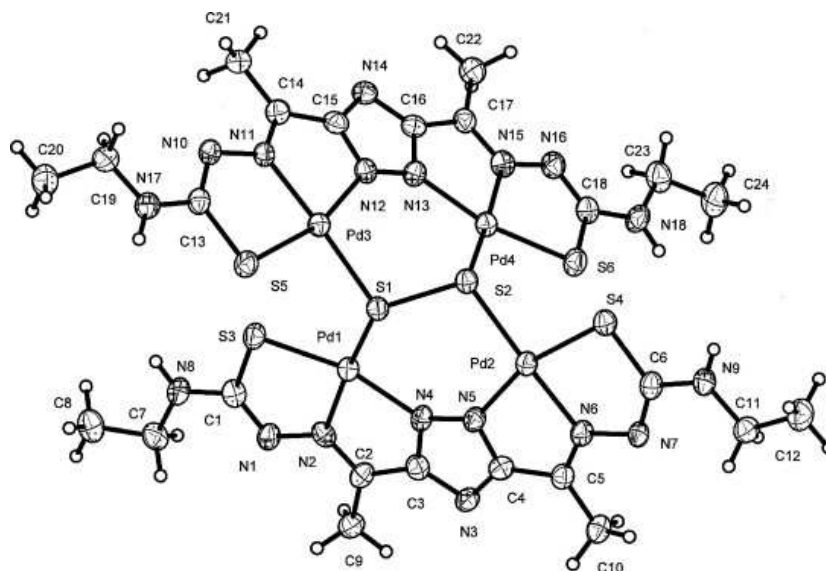


Figure 1-24 : Complexe tétranucléaire avec pont disulfure.

De plus, la benzil bis(thiosemicarbazone) forme un complexe polymérique avec le zinc(II), de formule $[ZnC_{16}H_{14}N_6S_2]_{\infty}$ (Figure 1-25). Les unités complexes monomériques sont liées entre elles par des liaisons de coordination entre les ions Zn^{2+} et l'atome d'azote de l'imine pour un ligand et l'atome d'azote de l'amine pour l'autre ligand [23].

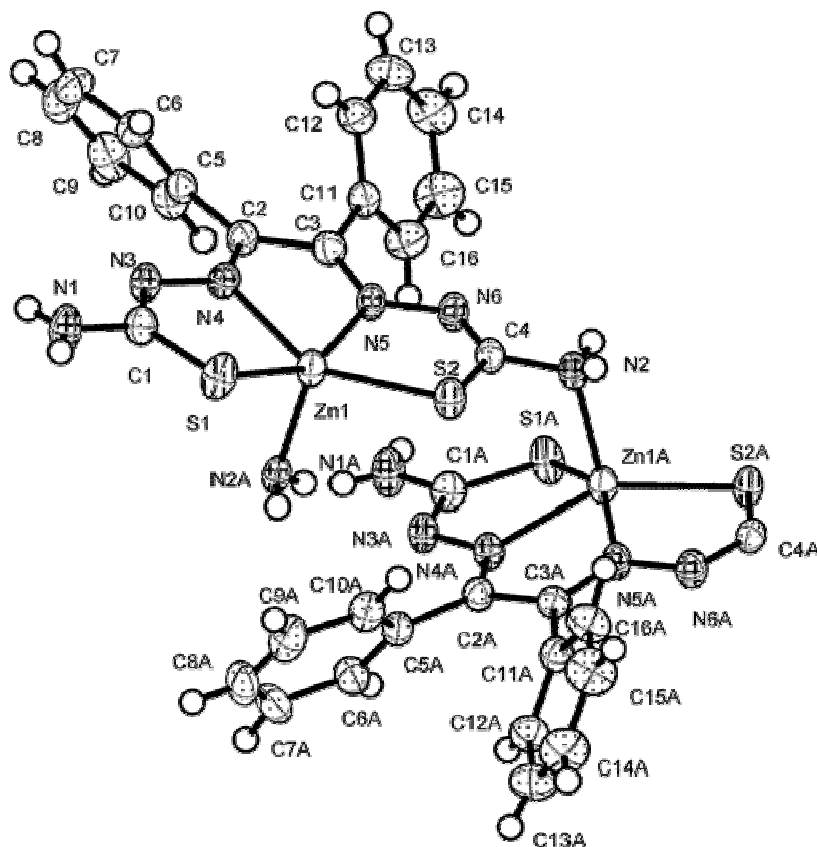


Figure 1-25 : Complexe polymérique $[\text{ZnC}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{S}_2]_{\infty}$.

3. LES SEMICARBAZONES

3.1. Présentation des semicarbazones

Comme les thiosemicarbazones, les semicarbazones ($\text{RR}'\text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$) ont également une aptitude à donner des complexes avec divers ions métalliques. Cependant, les semicarbazones donnent moins facilement des complexes que les thiosemicarbazones [58]. Une semicarbazone est souvent étudiée en parallèle avec la thiosemicarbazone de la même cétone ou du même aldéhyde, car la semicarbazone possède des propriétés chimiques très proches de celles de la thiosemicarbazone, et généralement les deux dérivés donnent des complexes semblables [59, 60].

Dans la littérature, les semicarbazones ont été globalement moins étudiées que les thiosemicarbazones. Elles sont également actives biologiquement et de nombreuses études montrent que cette activité peut augmenter avec la complexation [61, 62].

Comme les thiosemicarbazones, les semicarbazones peuvent présenter deux formes tautomères : cétone (1) et énol (2) (Figure 1-26).

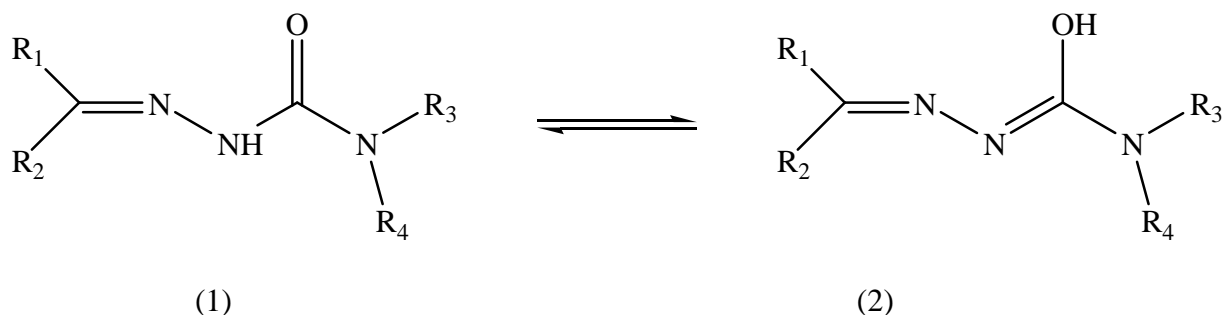


Figure 1-26 : Équilibre tautomérique des semicarbazones.

Elles donnent des liaisons de coordination avec les métaux de transition soit sous la forme cétonique ou comme anion déprotoné de la forme énolique. Ici également, la possibilité de formation de liaisons de coordination augmente si des substituants de l'aldéhyde ou de la cétone contiennent des atomes donneurs supplémentaires [63].

La semicarbazone présente plusieurs modes de coordination mais ceux-ci sont moins variés que dans le cas des thiosemicarbazones. Ces modes sont rassemblés dans le tableau 1-2.

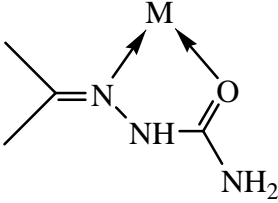
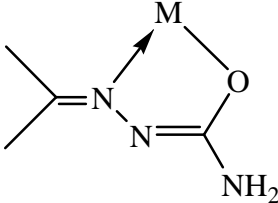
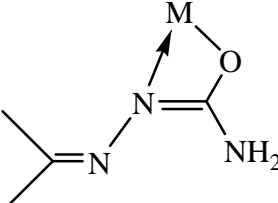
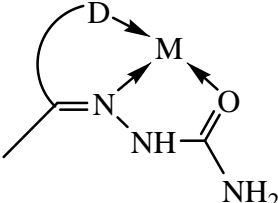
Schéma de coordination	Références	Schéma de coordination	Références
	[64]		[65]
	[66]		[67]

Tableau 1-2 : Les modes de coordination des semicarbazones.

3.1.1. Les liaisons hydrogène des semicarbazones

Le groupement semicarbazone, comme le groupement thiosemicarbazone, peut former des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires. Elles sont comparables, se forment à partir des mêmes atomes, l'oxygène remplaçant le soufre.

Ces liaisons hydrogène font que les semicarbazones se présentent le plus souvent selon une configuration *trans*. Ainsi, par exemple, grâce à la liaison hydrogène intermoléculaire entre l'atome d'azote de l'imine et un atome d'hydrogène de l'amide la semicarbazone du paradiméthyle aminobenzaldéhyde présente une configuration *trans* (figure 1-27) [68].

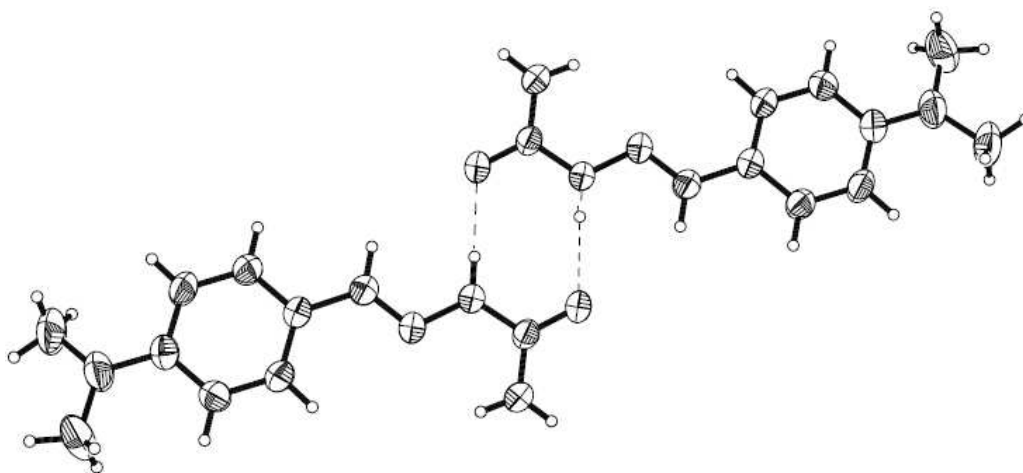


Figure 1-27 : La semicarbazone du P-diméthyle aminobenzaldéhyde en configuration *trans*.

3.2. Complexes métalliques des monosemicarbazones

De nombreuses études ont été effectuées sur les semicarbazones monofonctionnelles et leurs complexes dont les sites de coordination sont l'atome d'oxygène du carbonyle et celui d'azote de l'imine. C'est le cas par exemple du complexe de la semicarbazone de l'isopropyl méthyl cétone avec le Ni(II) présentée à la figure 1-28 [64].

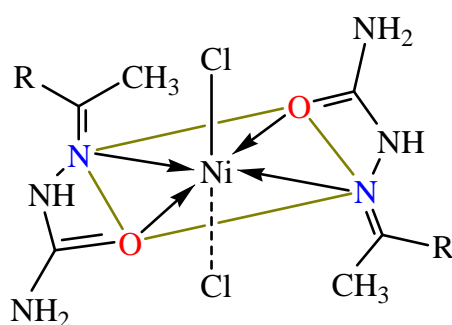


Figure 1-28 : Complexe de nickel de la semicarbazone de l'isopropyl méthyl cétone.

Le mode de complexation peut changer en modifiant les conditions de la réaction (solvant, température) comme dans le cas des complexes de la semicarbazone du benzaldéhyde avec le ruthénium(II). Avec deux solvants différents, il se forme deux

complexes qui ont la même formule brute mais avec deux modes de coordination différents (figure 1-29) [66].

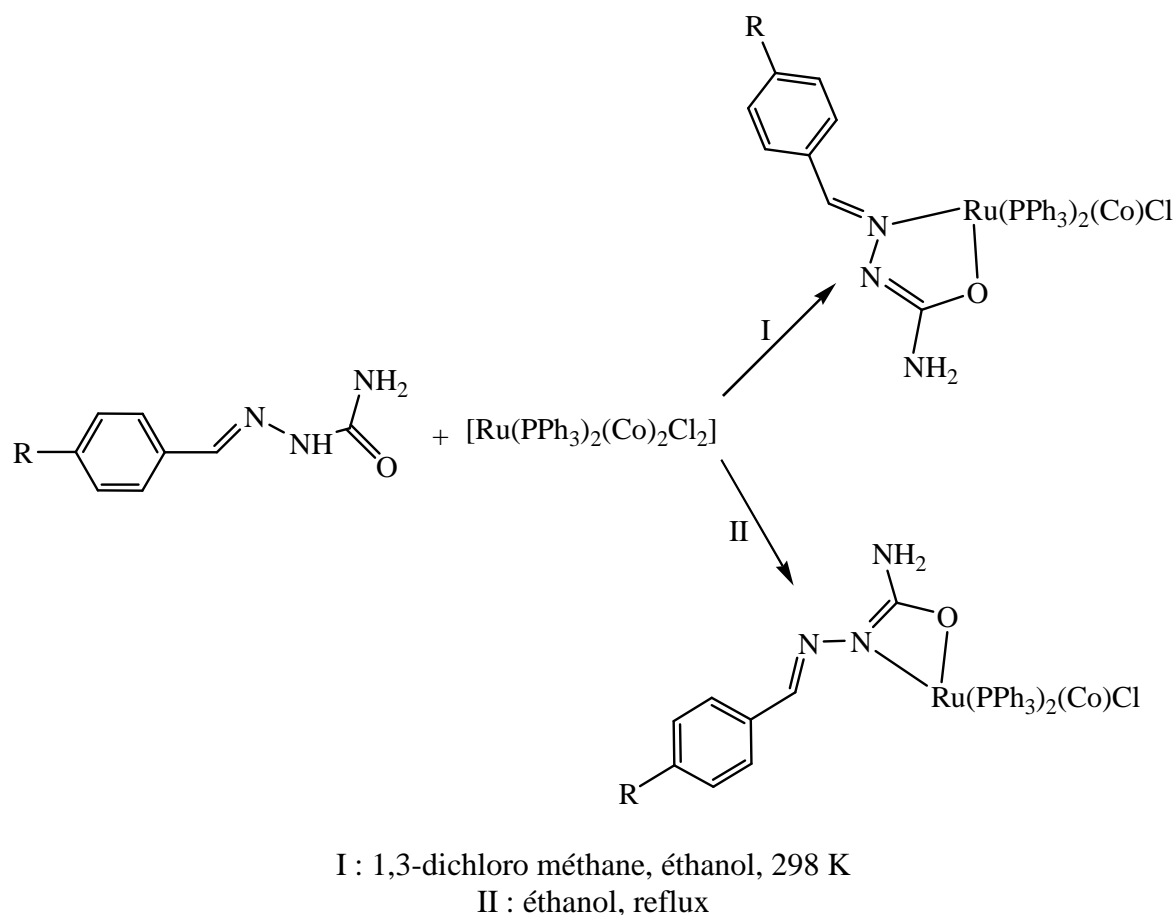


Figure 1-29 : Les modes de coordination des complexes de la semicarbazone du benzaldéhyde avec le ruthénium(II).

Dans la majorité des cas, il existe un autre site coordérateur à côté de ceux de la semicarbazone. Il s'agit le plus souvent d'un atome d'un hétérocycle, ce qui rend ainsi la complexation plus facile [69, 70]. La figure 1-30 montre l'exemple de la semicarbazone de la 2-benzoylpyridine. Son complexe avec le cuivre(II) est tridenté : outre l'atome d'azote et celui d'oxygène de la semicarbazone, l'atome d'azote de l'hétérocycle est également impliqué. Le même mode de coordination est observé avec le zinc(II).

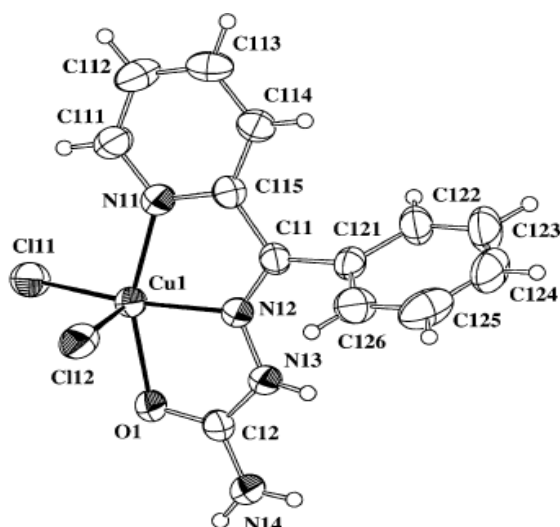


Figure 1-30 : Complexe de cuivre(II) avec la semicarbazone de la 2-benzoylpyridine.

Une monosemicarbazone peut aussi former des complexes binucléaires comme dans le cas des complexes de la semicarbazone de la di-2-pyridyl cétone N^4 -phényl avec le cadmium(II). Dans ce cas, deux ions métalliques et deux ligands sont impliqués dans la coordination pour former un seul complexe comme indiqué à la figure 1-31 [63]. Les deux sous-unités forment avec les ions cadmium un pseudo-cycle totalement symétrique (Figure 1-31).

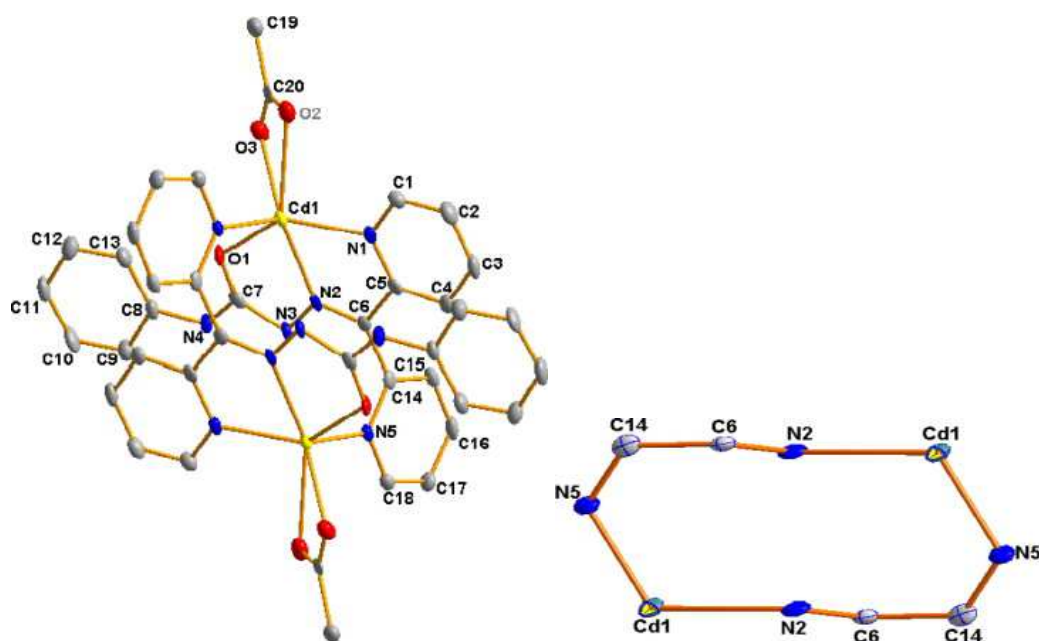


Figure 1-31 : Complexe de la semicarbazone de la di-2-pyridyl cétone N^4 -phényl avec le cadmium(II).

3.3. Complexes métalliques de disemicarbazones et de bis(semicarbazones)

Nous retrouvons dans ce cas les mêmes possibilités de complexation que dans le cas des dithiosemicarbazones et des bis(thiosemicarbazones). Les disemicarbazones possèdent deux groupements semicarbazone reliés à une unité centrale par leur atome d'azote du groupement amine terminal, alors que pour une bis(semicarbazone), les deux groupements sont liés à une unité centrale par l'atome de carbone voisin de l'imine (Figure 1-18, avec O à la place de S).

Les bis(semicarbazones) ont été beaucoup moins étudiées que les monosemicarbazones. Grâce à ses deux groupements fonctionnels, la bis(semicarbazone) est un bon agent complexant. La 2,6-diacétylpyridine bis(semicarbazone) conduit à divers complexes avec le cobalt et le nickel. En plus des atomes d'oxygène et d'azote des deux groupements fonctionnels, l'atome d'azote de la pyridine participe également à la complexation [71]. Deux modes de complexation sont observés, dont l'un conduisant à des complexes binucléaires (Figure 1-32).

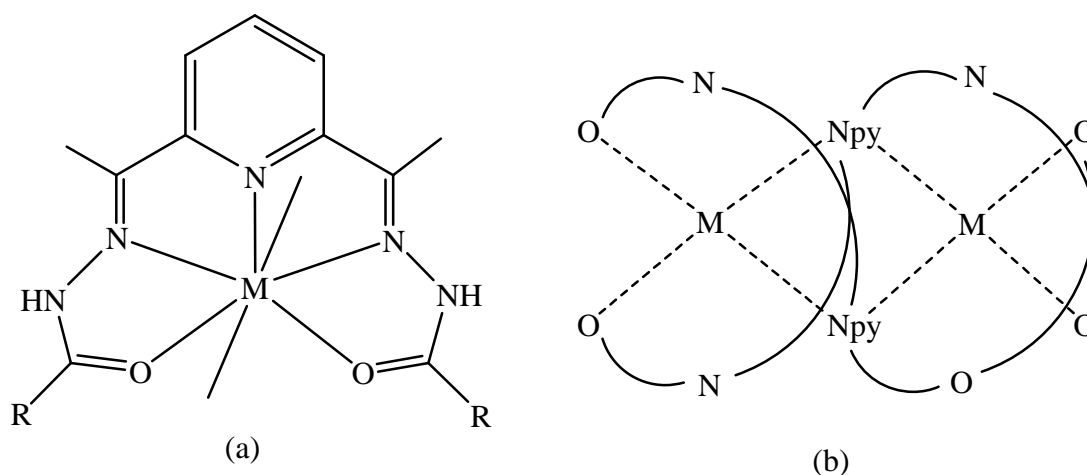


Figure 1-32 : Modes de complexation de la 2,6-diacétylpyridine bis(semicarbazone).

Un autre exemple montre le mode général de complexation : celui de la bis(semicarbazone) de la 2,6-diacétylpyridine (DAPSC). Avec le chlorure ferrique, elle conduit à l'espèce $[\text{Fe}(\text{DAPSC})\text{Cl}_2]^+\text{Cl}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ reproduite à la figure 1-33 [72].

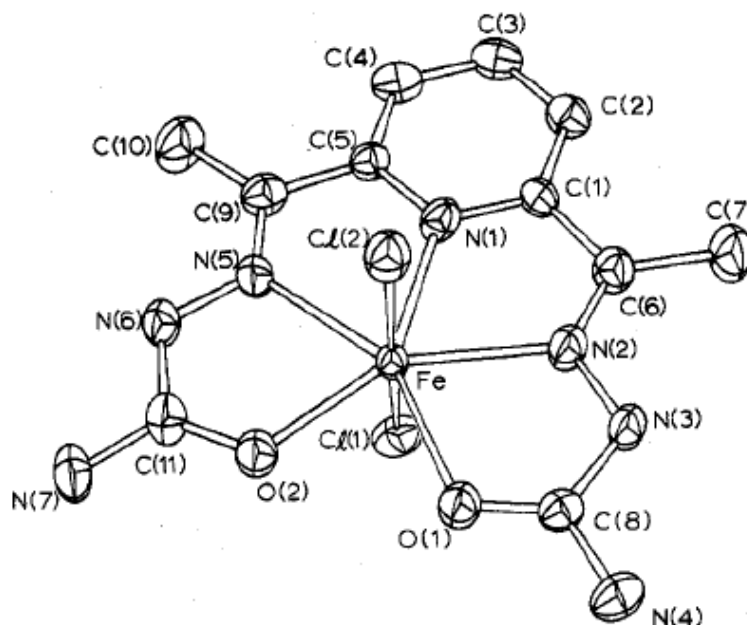


Figure 1-33 : Le cation $[\text{Fe}(\text{DAPSC})\text{Cl}_2]^+$.

4. LES OXIMES

4.1. Généralités sur les oximes

Parmi les groupements fonctionnels, les oximes ($\text{RR}'\text{C}=\text{N}-\text{OH}$) sont également bien connues pour leurs propriétés complexantes. Elles ont été très largement décrites comme ligands ainsi que leurs complexes, avec différents métaux et spécialement les métaux de transition.

Les types d'isomérisie *cis* (*Z*) et *trans* (*E*) autour de la double liaison $\text{C}=\text{N}$ sont également observés dans ces composés (Figure 1-34).



Figure 1-34 : Isomères *cis* (*Z*) et *trans* (*E*) des oximes (R_1 plus gros que R_2).

Dans l'isomère *cis*, les deux groupements les plus gros sont situés du même côté de la double liaison C=N alors que dans l'isomère *trans*, ils sont de part et d'autre de celle-ci.

4.2. Les liaisons hydrogène

La liaison O-H étant polarisée et l'atome d'azote portant un doublet électronique, l'oxime peut former en général trois types de liaisons hydrogène, le plus souvent intermoléculaires. Une première se forme par l'intermédiaire de la charge positive de l'atome d'hydrogène et un atome voisin donneur de doublet (a). La seconde (b) met en jeu le doublet électronique de l'atome d'azote et un atome d'hydrogène lié à un élément électro négatif. Enfin, la dernière se produit de manière identique avec le doublet de l'atome d'oxygène (c). Ces trois types sont représentés à la figure 1-35.

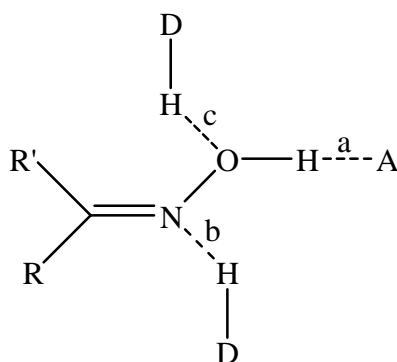


Figure 1-35 : Liaisons hydrogène dans les oximes
(D : atomes électro négatifs, A : atome donneur de doublet).

Grâce aux liaisons hydrogène intermoléculaires les oximes peuvent s'associer et former un dimère, un trimère voire un tétramère ou un polymère (Figure 1-36) [73, 74].

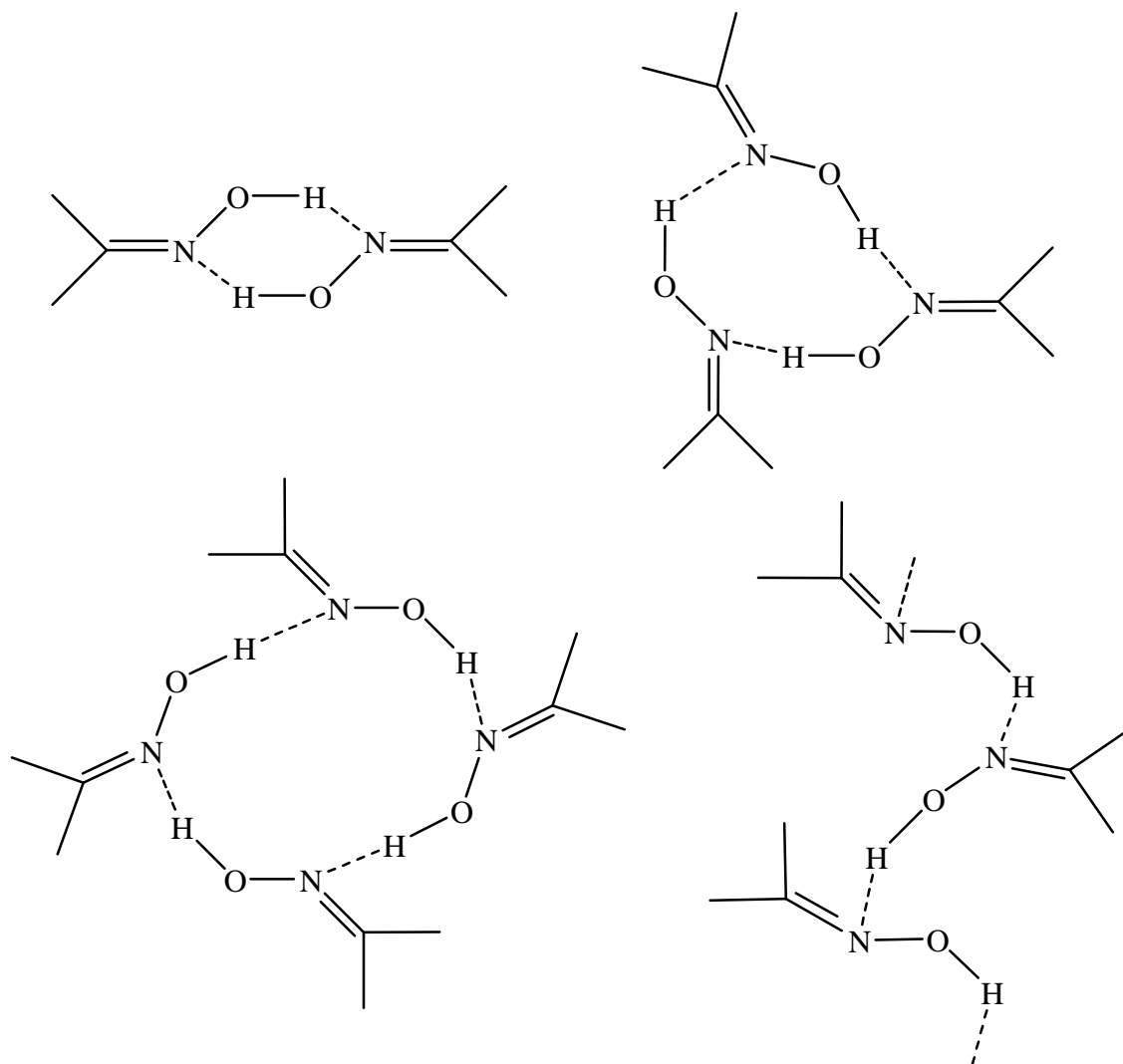


Figure 1-36 : Associations d'oximes par des liaisons hydrogène.

Ce groupement peut conduire à des liaisons hydrogène intramoléculaires, à condition que la structure le portant présente un atome donneur correctement situé.

4.3. Les différents modes de coordination des oximes

Les oximes et le groupement oximato, obtenus par départ du proton de l'hydroxyle, possèdent deux atomes coordinateurs : l'atome d'azote de l'imine et l'atome d'oxygène de l'hydroxyle, déprotonné ou non.

Selon les différents modes de complexation, le groupement oxime participe à la coordination grâce à l'azote de l'imine et à l'oxygène de l'hydroxyle (ligands bidentés) ou

seulement à l'aide de l'un de ces atomes (ligands monodentés). Ces différentes possibilités sont représentées sur la figure 1-37 [75].

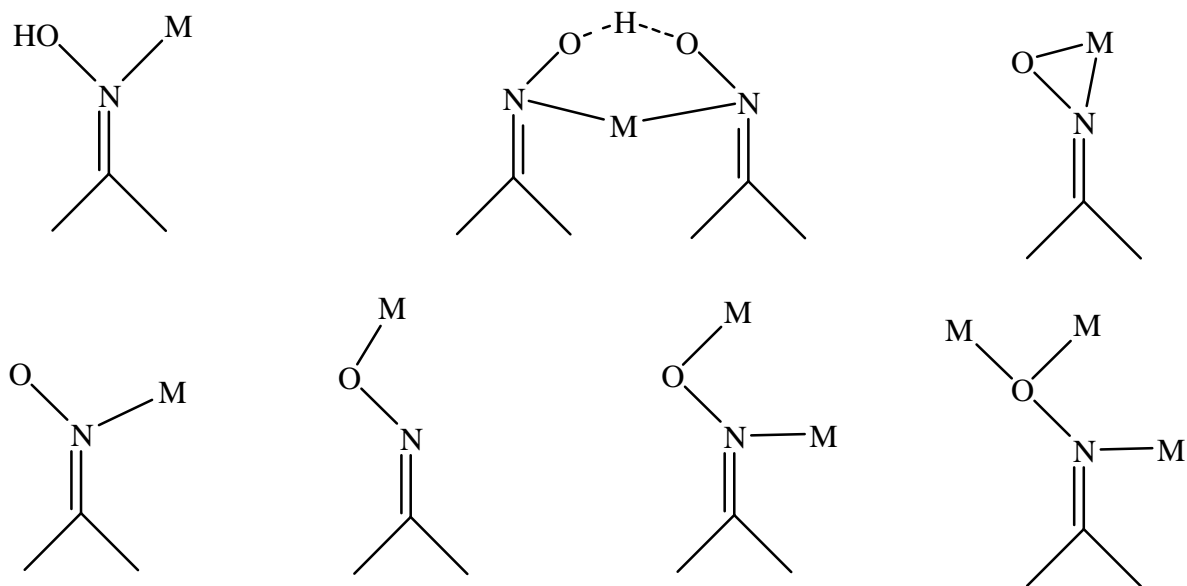


Figure 1-37 : Liaisons hydrogène et coordination des oximes.

La réactivité concernant une addition nucléophile ou électrophile à la liaison C=N polarisée est résumée dans la figure 1-38 [73]. Les oximes étant des oxo acides faibles, elles réagissent avec les bases et sont alors déprotonnées. La *N*- coordination des oximes avec des centres coordinateurs métalliques conduit à une forte augmentation de leur caractère acide et la formation du ligand oximato est alors favorisée au moment de la coordination [76].

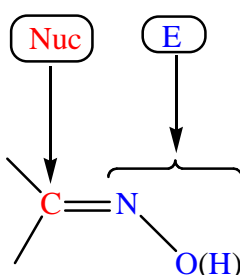


Figure 1-38 : Réactivité du groupement oxime.

4.4. Complexes métalliques des oximes

L'oxime peut être un ligand bidenté, en participant à la coordination à travers l'azote de l'imine et l'oxygène de l'hydroxyle. Dans d'autres cas, c'est un ligand

monodenté qui participe à travers l'un de ces deux atomes selon les différents modes de complexation déjà cités, en formant des complexes comportant un ou plusieurs groupes fonctionnels oxime.

Il est bien connu que le groupe oximato ($=N-O^-$) peut « fonctionner » comme un pont entre deux ions métalliques utilisant l'azote de l'imine et l'oxygène de l'hydroxyle déprotonné ; ces derniers peuvent former des liaisons de coordination avec les ions métalliques en donnant des complexes binucléaires ou trinucléaires. La formation du « pont » est possible avec les deux configurations *cis* (a) et *trans* (b) comme le montre la figure 1-39 [77].

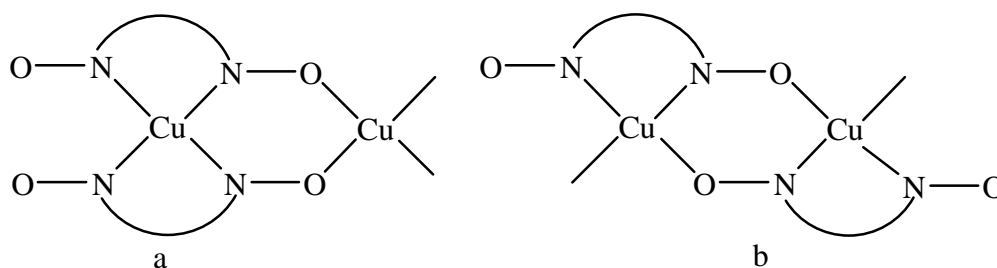


Figure 1-39 : Formation de pont par le groupement oximato *cis* (a) et *trans* (b).

4.4.1. Complexes métalliques des mono oximes

Divers modes de complexation ont été décrits pour les complexes des mono oximes. Par exemple, dans le cas des oximes phénoliques [78] ou de la 2-pyridyl oxime, le groupement oxime peut être mono ou bidenté. Ces divers modes sont représentés à la figure 1-40 [73].

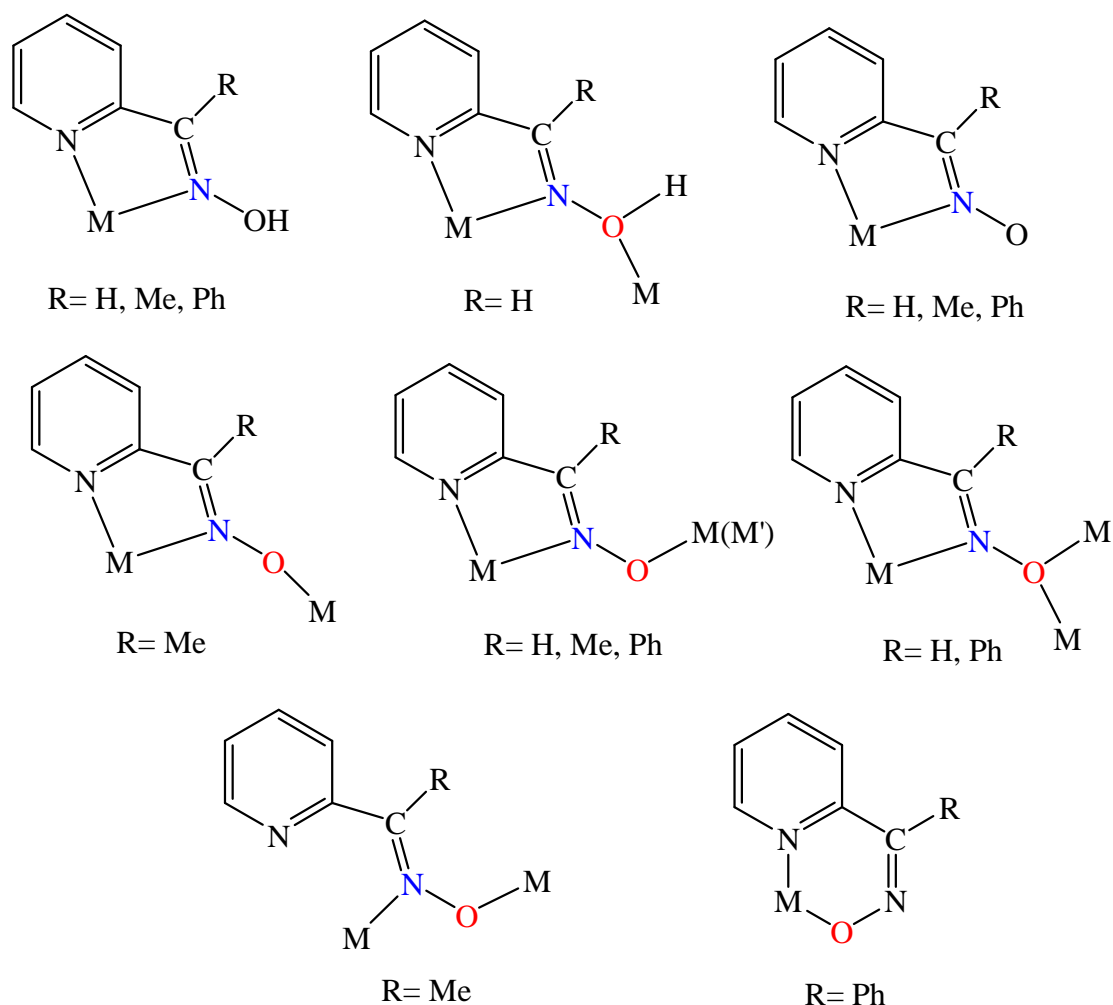


Figure 1-40 : Différents modes de coordinations de la 2-pyridyl oxime.

L'oxime monofonctionnelle, selon les différents modes de complexation peut être un ligand conduisant finalement à un complexe mononucléaire, binucléaire, trinucléaire ou plus. Ainsi, T. C. Stamatatos *et al.* ont publié des travaux sur les complexes de 2-pyridyloximates (py) avec le cobalt [79]. Bien que ce ligand soit connu et décrit depuis de nombreuses années, ils ont préparé de nouveaux complexes. Ils ont ainsi obtenu un complexe mononucléaire de formule $[\text{Co}^{\text{III}}\{(\text{py})\text{C}(\text{Me})\text{NO}\}_3]$ dans lequel le cobalt est à l'état d'oxydation +III et le ligand est bidenté (Figure 1-41a). La réaction de ce complexe avec $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ conduit à un autre complexe $[\text{Co}^{\text{III,II,III}}\{(\text{py})\text{C}(\text{Me})\text{NO}\}_6](\text{ClO}_4)_2$ trinucléaire, le cobalt présente plusieurs états d'oxydation Co(III/II/III) et le ligand est tridenté comme le montre la figure 1-41 b.

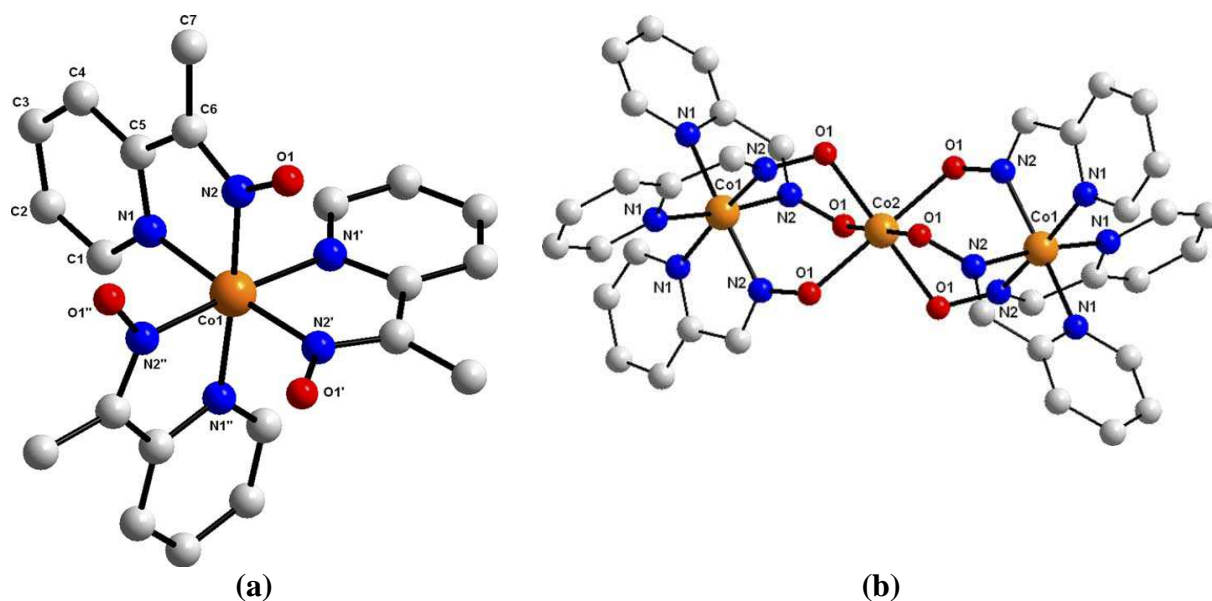


Figure 1-41 : Structures de $[\text{Co}^{\text{III}}\{(\text{py})\text{C}(\text{Me})\text{NO}\}_3]$ (a) et $[\text{Co}^{\text{III,II,III}}\{(\text{py})\text{C}(\text{Me})\text{NO}\}_6]^{2+}$ (b).

La réaction de la *syn*-2-pyridinealdoxime (L) avec ZnCl_2 dans un mélange d'éthanol et d'acétonitrile conduit à un complexe tétranucléaire $[\text{Zn}_4(\text{L})_4\text{Cl}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$, dans lequel les quatre ligands sont tridentés et les ions Zn^{2+} présentent deux environnements différents (Figure 1-42). Les ions zinc « Zn1 » présentent une géométrie octaédrique et sont entourés de quatre atomes d'azote de deux ligands et de deux ions hydroxyle. Les deux autres ions zinc (Zn2) sont liés dans une géométrie tétraédrique à deux atomes d'oxygène de deux ligands et à un ion de hydroxyle et un ion chlorure [80].

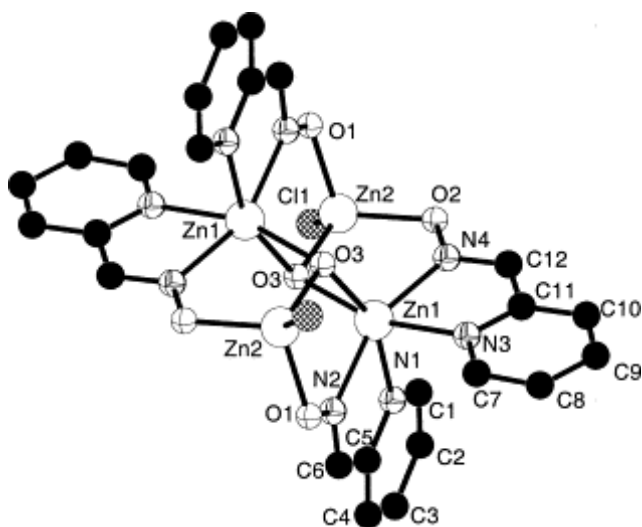


Figure 1-42 : Structure du complexe tétranucléaire $[\text{Zn}_4(\text{L})_4\text{Cl}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$.

4.4.2. Complexes métalliques des bis(oximes)

Les ligands comportant des bis(oximes) font l'objet d'un peu moins de publications que les ligands monofonctionnels. Cependant, les bis(oximes) montrent une forte aptitude à former des complexes mono ou binucléaires. Un exemple de complexe mononucléaire est donné par le complexe bis(2,6-diacétylpyridinedioximato) nickel(IV) où le ligand tridenté est sous forme oximato et le nickel présente exceptionnellement une charge +4 (Figure 1-43) [81].

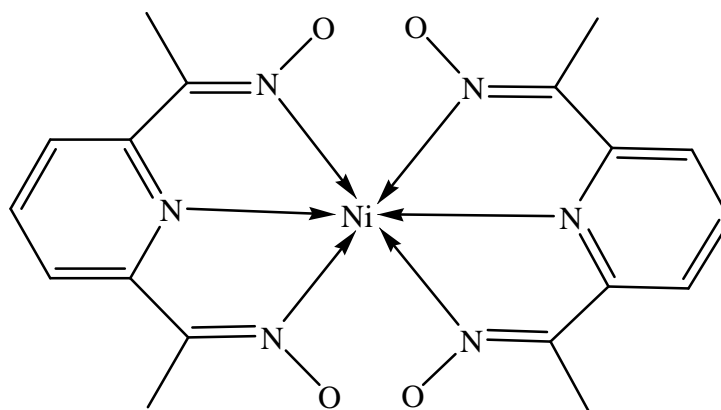


Figure 1-43 : Le complexe bis(2,6-diacétylpyridinedioximato) nickel(IV).

Fatma Yuksel *et al.* ont travaillé sur les complexes de nickel(II) de la *N,N'*-bis[allylamino] glyoxime, de la *N,N'*-bis[anilino] glyoxime et de la *N,N'*-bis[1,2,3,4-tetrahydro-5-naphthalenamino] glyoxime. Ils ont obtenu deux types de complexes en changeant le milieu de la réaction. Quand le pH est aux environs de 5 (en ajoutant une solution aqueuse de KOH au milieu) ils ont obtenu le composé bis(*E,E*-dioximato)Ni(II) dans lequel le nickel échange quatre liaisons de coordination avec les quatre atomes d'azote de l'imine de deux ligands et deux groupements oxime sur quatre sont déprotonés (Figure 1-44 a). Quand le pH de la réaction est voisin de 2, ils ont isolé le complexe dichlorure de tri(*E,E*-dioximato)Ni(II) dans lequel trois ligands non déprotonés participent à la coordination à travers les atomes d'azote de l'imine en formant six liaisons de coordination, les deux anions chlorures sont liés à ce cation complexe grâce à trois liaisons hydrogène (Figure 1-44 b) [82].

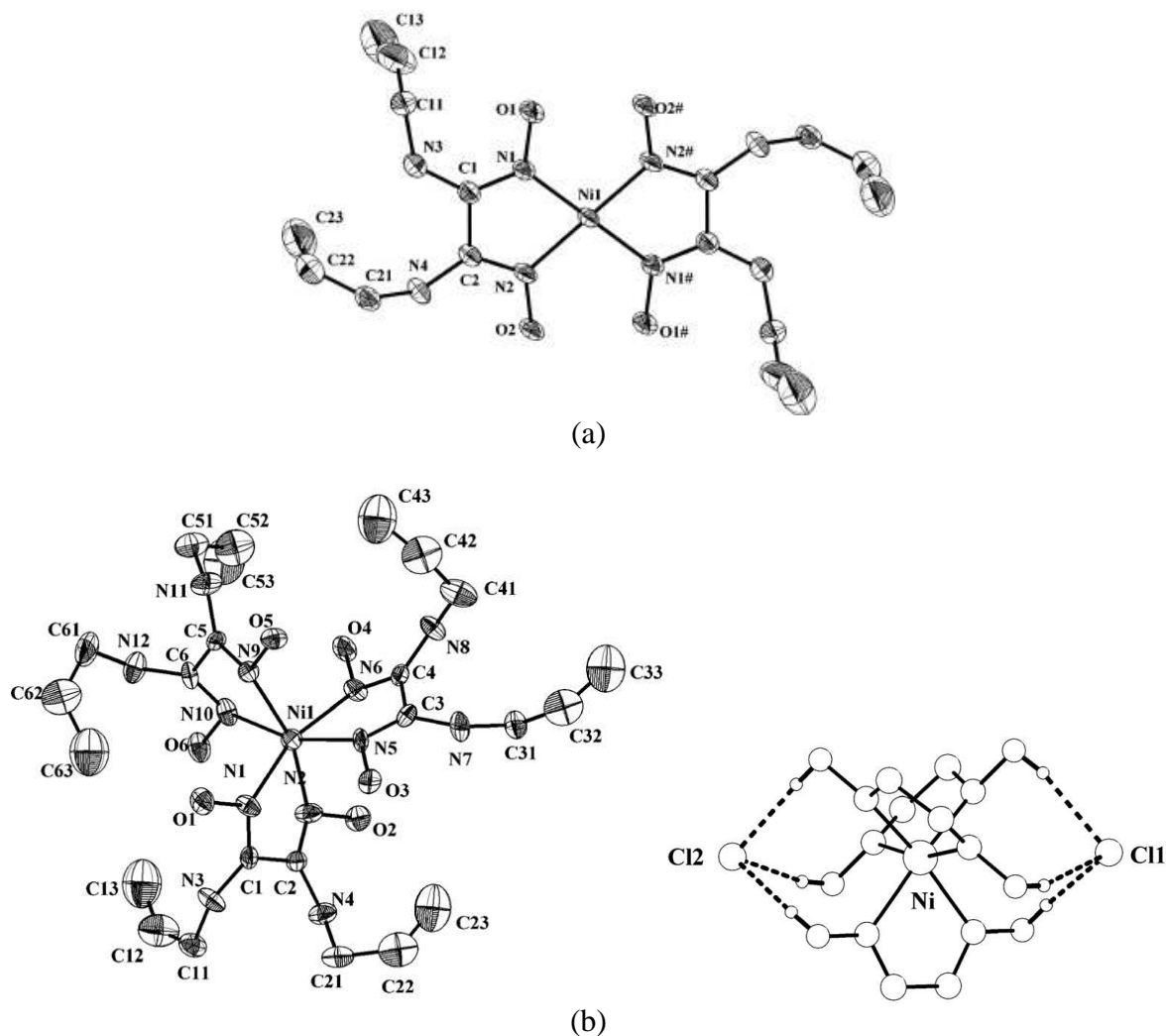


Figure 1-44 : Les complexes bis(*E,E*-dioximato)Ni(II) (a) et du dichlorure de tri(*E,E*-dioximato) nickel(II) (b).

Un autre exemple pour les complexes binucléaires a été publié par P. K. Nanda *et al.* [83]. La réaction de $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec la diméthylglyoxime (H_2dmg) donne un complexe binucléaire de formule $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\mu\text{-Hdmg})_4]$. La coordination s'effectue grâce à quatre ligands bifonctionnels, une des quatre fonctions est bidentée et les trois autres sont monodentées. Chaque ion cuivre(II) se lie à deux ligands par quatre liaisons et une cinquième liaison est formée avec l'oxygène du troisième ligand sous forme oximato et celui-ci étant déjà lié avec le deuxième ion cuivre comme représenté à la figure 1-45.

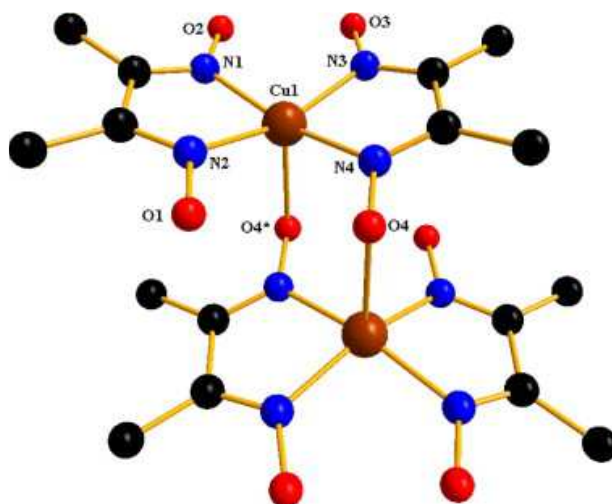


Figure 1-45 : Structure de $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Hdmg})_4]$.

Le complexe bis[(2,6-diacétylpyridine dioxime)chloro cuivre(II)] tétrachlorocuprate ou $[\text{Cu}(\text{DAPDH}_2)\text{Cl}]_2\text{CuCl}_4$, trinuécléaire, (Figure 1-46) est constitué de deux ions $[\text{Cu}(\text{DAPDH}_2)\text{Cl}]^+$ et d'un anion $[\text{CuCl}_4]^{2-}$. Le ligand 2,6-diacétylpyridine dioxime est tridenté et les deux fonctions oxime sont monodentées [84]. L'anion tétrachlorocuprate relie les deux parties complexes de la molécule.

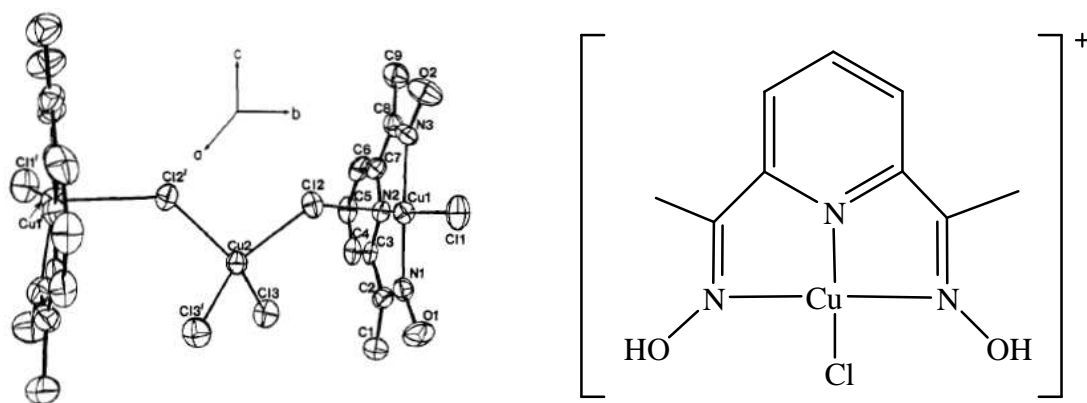


Figure 1-46 : Structure de $[\text{Cu}(\text{DAPDH}_2)\text{Cl}]_2\text{CuCl}_4$.

4.4.3. Dioximes mixtes

Les complexes de dioximes mixtes sont obtenus avec 2 oximes bifonctionnelles différentes comme ligands. Ainsi, B. D. Gupta *et al.* ont travaillé sur les cobaloximes (les complexes des oximes avec le cobalt) avec des dioximes mixtes en utilisant la glyoxime (gH) d'une part et la diphenylglyoxime (dpgH) d'autre part comme ligands. Les deux

ligands se complexent de manière identique avec le cobalt en formant deux liaisons de coordination pour chaque ligand comme présenté à la figure 1-47 [85].

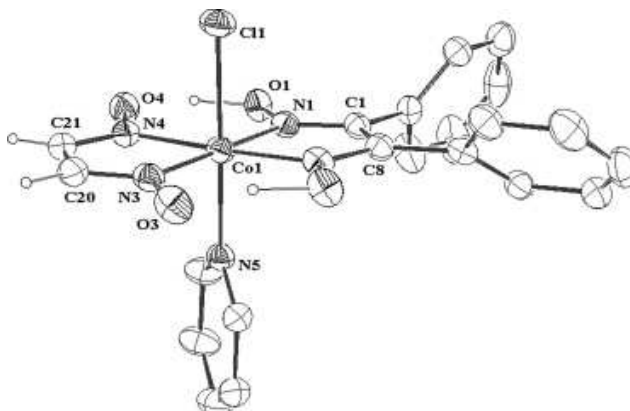


Figure 1-47 : Le complexe $[\text{CoCl}(\text{gH})(\text{dpgH})\text{Py}]$.

4.4.4. Les complexes métalliques des trioximes

Très peu de complexes avec des trioximes ont été décrits. Ces oximes polyfonctionnelles montrent une forte aptitude à la complexation. La tris(1-propan-2-onyl oxime)-amine) ou TRISOXH_3 en est un bon exemple [86]. Cette trioxime conduit à plusieurs espèces complexes : $[\text{Ni}(\text{TRISOXH}_3)\text{X}_2]$ (avec : $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ou Br), $[\text{Ni}(\text{TRISOXH}_3)(\text{CH}_3\text{OH})\text{I}]\text{I}$ et $[\text{Ni}(\text{TRISOXH}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]\text{F}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La figure 1-48 montre le complexe $[\text{Ni}(\text{TRISOXH}_3)\text{Br}_2]$ à titre d'exemple. Dans ces composés, l'hydroxyle n'est pas ionisé et ce sont les atomes d'azote des groupements oxime et celui de l'amine qui sont les atomes coordinateurs, le nickel présentant une géométrie octaédrique déformée.

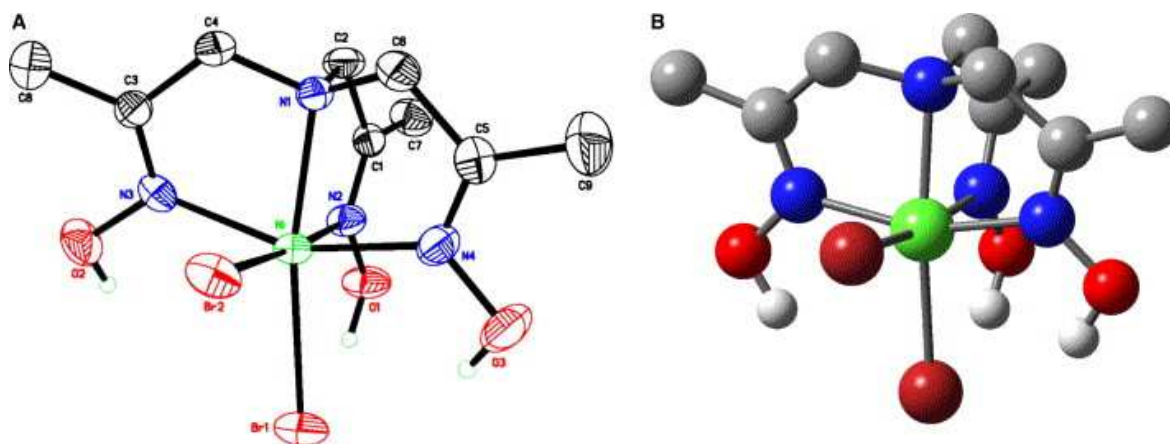


Figure 1-48 : Structure de $[\text{Ni}(\text{TRISOXH}_3)\text{Br}_2]$.

4.4.5. Les complexes métalliques des polyoximes

Ils ont été très peu étudiés. Les polyoximes contiennent au moins quatre groupements oxime. En 2005, E. A. Deters *et al.* ont étudié deux polyoximes comme ligands et leurs complexes avec le nickel(II). Ces ligands sont la (*N,N,N',N'*-tétra(1-propan-2-onyl oxime)-diamino-*m*-xylène) (L1) et la (*N,N,N',N'*-tétra(1-propan-2-onyl-oxime)-1,3-diaminopropane) (L2) et leurs structures sont représentées à la figure 1-49.

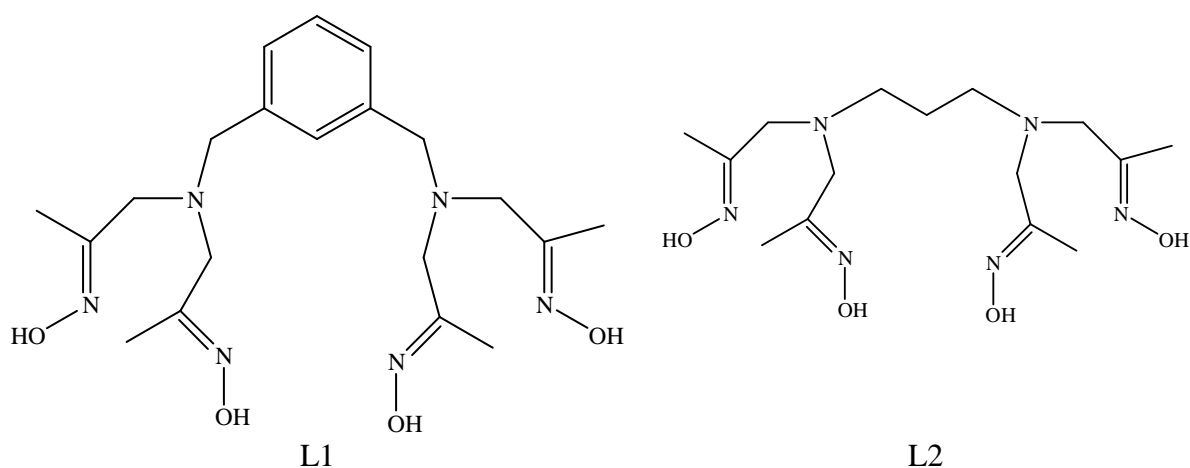


Figure 1-49 : Structures de L1 et L2.

La réaction de L1 avec les sels de Ni(II) donne des complexes binucléaires (Figure 1-50), en revanche, la réaction de L2 avec les sels de Ni(II) donne des complexes mono et binucléaires et, à l'état solide, deux complexes binucléaires se lient entre eux par deux ponts chlorure et chaque atome de nickel présente une géométrie octaédrique (Figure 1-51) [87].

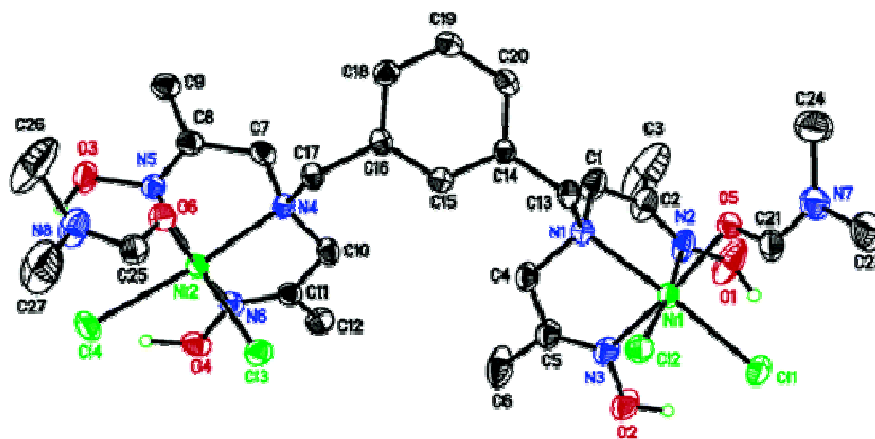


Figure 1 - 50 : Structure de $\text{Ni}_2(\text{L1})\text{Cl}_4(\text{DMF})_2$.

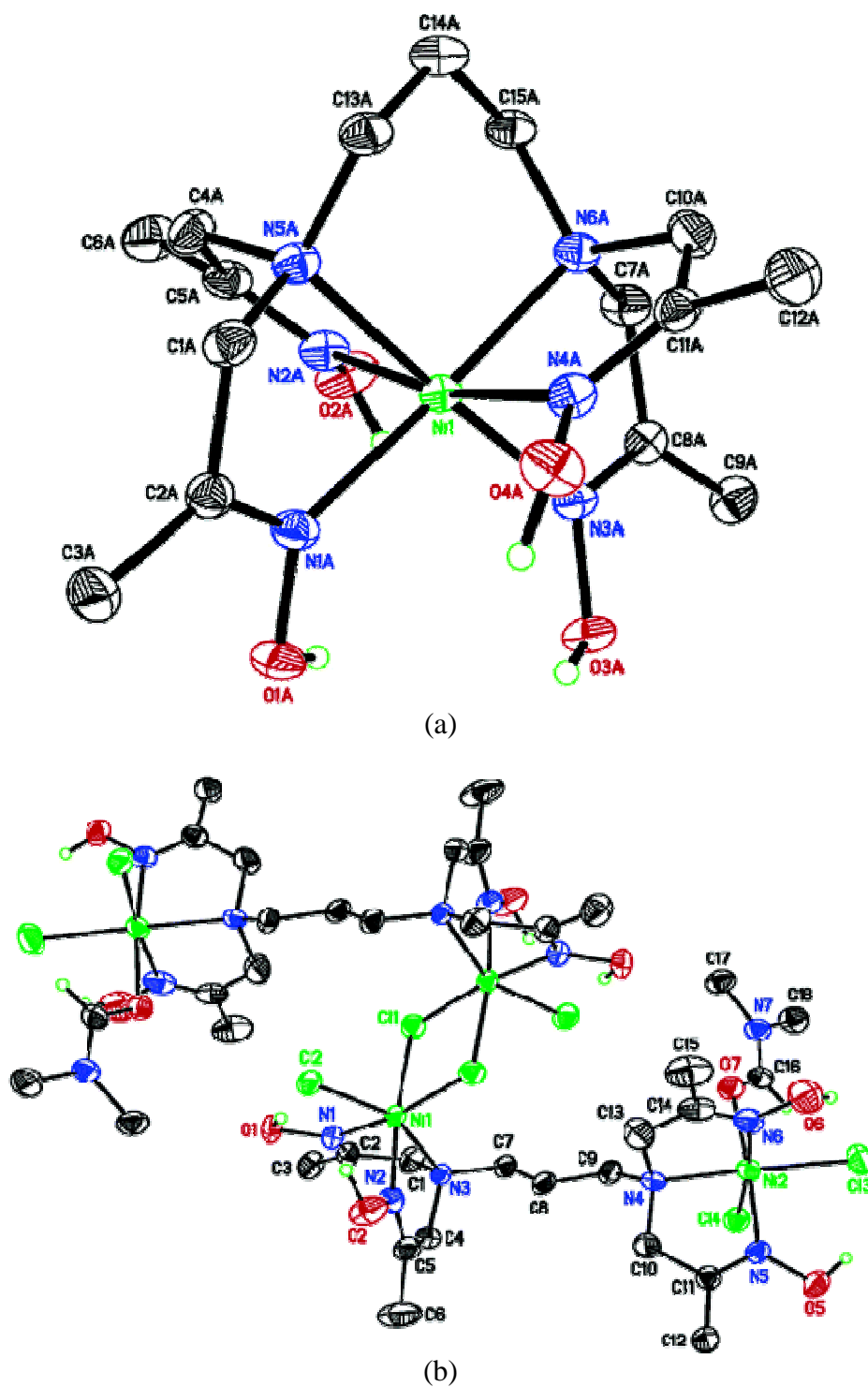


Figure 1-51 : Structure des complexes $\text{Ni}(\text{L2}).(\text{NO}_3)_2$ (a) et $[\text{Ni}_2(\text{L2})\text{Cl}_4(\text{DMF})_2]$ (b).

5. LIGANDS MIXTES

Nous n'avons jusqu'à présent envisagé que des composés monofonctionnels ou polyfonctionnels, mais avec des groupements identiques : thiosemicarbazones, semicarbazones ou oximes. Nous allons envisager le cas de ligands mixtes. Ceux-ci contiennent au moins deux groupements fonctionnels différents parmi ceux décrits ci-dessus.

A. Jagst *et al.* ont travaillé sur les dérivés de la 2,6-bisformylpyridine et ses complexes [88]. Ils ont synthétisé un ligand mixte bifonctionnel H_2L^4 qui contient à la fois un groupement thiosemicarbazone et un groupement semicarbazone en position 2 et 6 respectivement sur un cycle pyridinique (Figure 1-52).

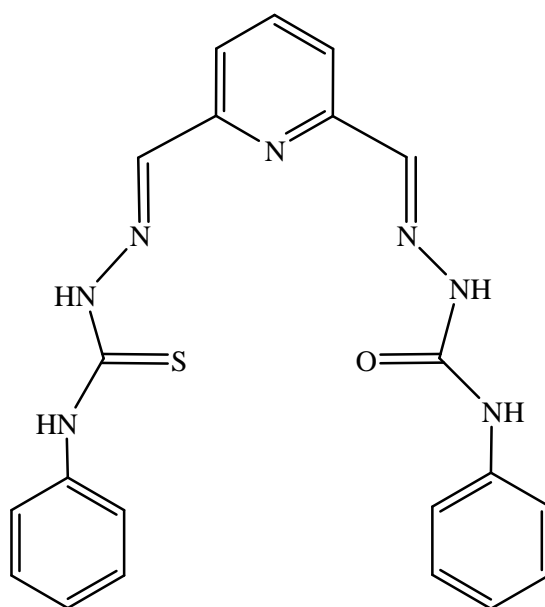


Figure 1-52 : Ligand H_2L^4 avec thiosemicarbazone et semicarbazone.

À l'aide de celui-ci, ils ont complexé le nitrate de samarium(III) et obtenu le complexe $[Sm(HL^4)_2](NO_3)_2 \cdot H_2O$. Les deux groupements fonctionnels ont participé à la coordination à travers l'atome d'azote de l'imine et celui d'oxygène du carbonyle pour la

semicarbazone et l'atome de soufre de la thiosemicarbazone sous la forme thiolate comme indiqué sur la figure 1-53.

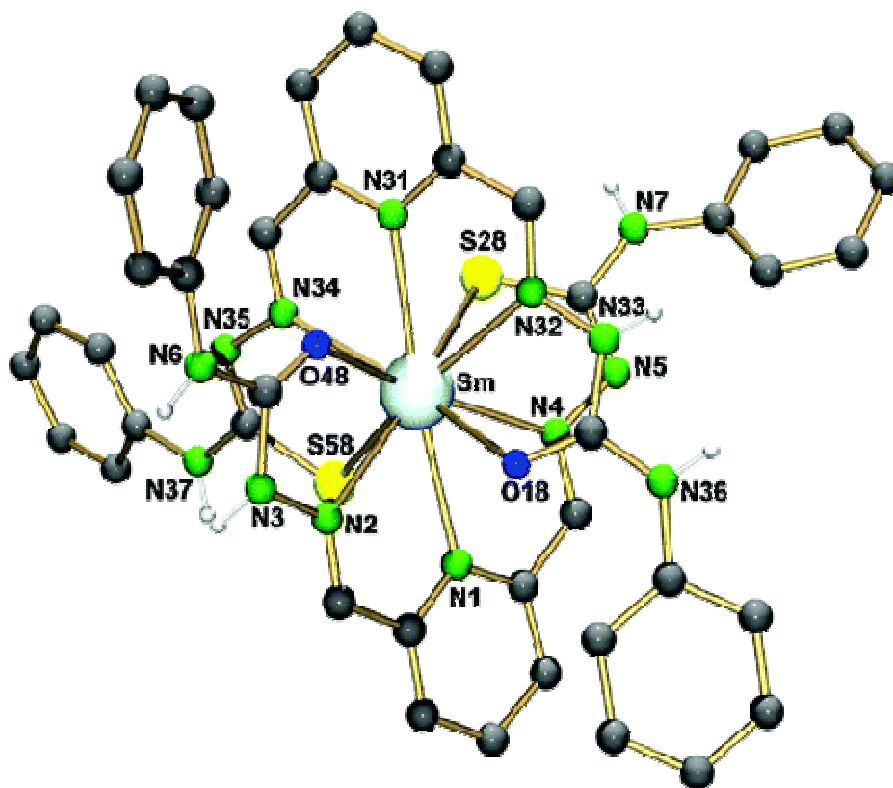


Figure 1-53 : Structure du complexe $[\text{Sm}(\text{HL}^4)_2](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$.

D'autres ligands mixtes et leurs complexes ont été décrits notamment par S. Nigam *et al.* [89] : l'isonitrosopropiophénone (ou oxime de la propiophénone), sa semicarbazone et sa thiosemicarbazone. Dans chaque molécule, nous notons, en plus d'un groupement oxime, un groupement thiosemicarbazone ou un groupement semicarbazone. Ces ligands ont conduit à la formation de complexes métalliques avec Ni(II), Co(II) et Cu(II). A la figure 1-54, est donnée la structure générale de ces complexes.

Dans chaque ligand, les deux groupements participent à la coordination. Dans l'oxime de la propiophénone, le métal présent une coordinence 4 et les atomes coordinateurs sont l'atome d'azote de l'oxime et l'atome d'oxygène du carbonyle. Dans le cas des complexes comportant deux fonctions, l'oxime intervient de la même manière et la semicarbazone (ou la thiosemicarbazone) se lie grâce à l'atome d'azote de l'imine et à l'atome de soufre de la thione (ou l'atome d'oxygène du carbonyle).

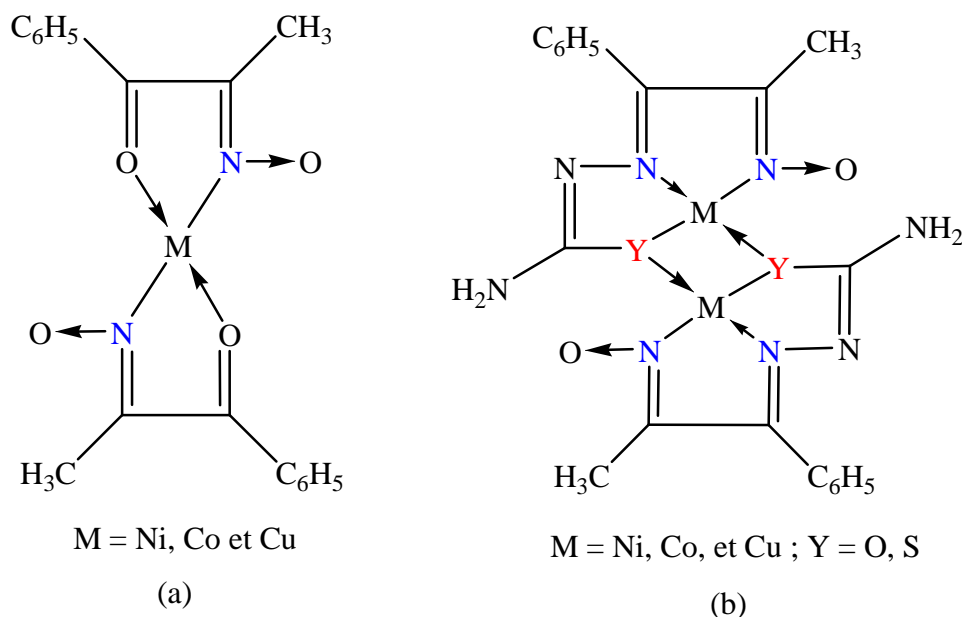


Figure 1-54 : Structures des complexes de la propiophénone oxime (a) et de sa semicarbazone (Y = O) ou thiosemicarbazone (Y = S) (b).

6. PROPRIETES BIOLOGIQUES

Les thiosemicarbazones, les semicarbazones et les oximes et leurs complexes métalliques présentent de nombreuses potentialités en biologie et/ou en thérapeutique. Cependant, si la littérature ne fait état que de peu d'articles décrivant les diverses propriétés biologiques de ces ligands, sans doute en raison de la grande diversité de structures pouvant porter le groupement fonctionnel, leurs complexes métalliques font l'objet de nombreuses publications. La plupart des ligands porteurs du groupement thiosemicarbazone sont des dérivés d'hétérocycles ou de cycles aromatique [90-97]. Il en est de même pour les semicarbazones [98-100] et les oximes [101-103].

Il n'apparaît pas de propriétés communes à tous ces complexes, mais parmi celles qui ont été les plus fréquemment étudiées, nous pouvons noter la cytotoxicité, les effets bactéricide et/ou antifongique. C'est pourquoi, au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à ces dernières potentialités. Quelques articles généraux ont été publiés [104, 105], mais très peu sont consacrés aux dérivés thiophéniques portant au moins une fonction thiosemicarbazone, semicarbazone ou oxime.

Nous avons montré dans notre laboratoire que des complexes d'oximes [106] ou de semicarbazones furanniques [107-109] présentent des propriétés cytotoxiques. Quant aux thiosemicarbazones, des propriétés cytotoxiques [110, 111] ou antifongiques [112] ont également été démontrées.

Par ailleurs, nous avons noté le faible nombre de publications décrivant des complexes métalliques de composés du thiophène et, ceux qui ont été décrits, se rapportent essentiellement aux dérivés dont les groupements fonctionnels sont en position 2 sur le cycle. De plus, le thiophène est souvent associé à d'autres cycles, parfois aromatiques et/ou à des fonctions azotées. Ce sont les benzo-thiophènes qui ont été les plus anciennement étudiés [113, 114], mais ils n'ont pas été utilisés comme ligands pour complexer des ions métalliques.

Des complexes métalliques de dérivés thiophéniques simples, comme la thiosemicarbazone de l'acétyl-2 thiophène, [115] sont actifs sur diverses souches bactériennes (*B. macerans*, *A. aureus*, *E. coli*). Les complexes mixtes de la thiosemicarbazone du 2-thiophène aldéhyde avec divers aldéhydes comme ligands secondaires ont une activité antibactérienne [116]. Des oximino esters de thiophènes tétrasubstitués ont été décrits comme anti-inflammatoires potentiels [117] mais aucun complexe métallique de ces dérivés n'a été étudié pour ses propriétés biologiques.

7. CONCLUSION

L'analyse des travaux réalisés sur les thiosemicarbazones, les semicarbazones et les oximes et leurs complexes nous a montré que le comportement de ces groupements fonctionnels vis-à-vis de la complexation de cations métalliques est très varié.

Il dépend de la nature du sel métallique et de celle du ligand selon sa configuration, sa taille, sa forme tautomère et la nature de la partie liée au groupement (hétérocycle, cycle aromatique et autres motifs). Dans le cas d'hétérocycles, notamment, il faut également tenir compte du nombre et de la position du (ou des) groupement(s) sur le cycle qui

influent sur le nombre d'atomes donneurs et aussi sur l'encombrement stérique éventuel de ces groupements. De même, nous avons constaté que dans le cas des hétérocycles, l'hétéroatome peut jouer un rôle important dans la complexation.

Souvent les ligands porteurs du groupement fonctionnel thiosemicarbazone sont bidentés (protonné ou déprotonné). Cependant, dans le cas des complexes avec le zinc(II) ou le cadmium(II), le ligand peut être monodenté. Pour des ligands portant le groupement fonctionnel semicarbazone, ceux-ci sont toujours bidentés (protonné ou déprotonné), de plus la présence d'un autre atome donneur qui participe également à la coordination (N, O, S de l'hétérocycle ou d'un groupe fonctionnel supplémentaire) est nécessaire. Enfin, les modes de complexation des oximes sont très variés : monodenté protonné et déprotonné, bidenté protonné ou déprotonné... Ces diverses possibilités sont résumées dans le tableau 1-3.

Groupement	Type de ligand	Atome(s) coordonateur(s)
Thiosemicarbazone	Monodenté	N ou S
	Bidenté	N, S (S^-)
	Tridenté	N, N, S^-
	Tétradenté	N, N, N, S^-
Semicarbazone	Bidenté	N, O (O^-)
Oxime	Monodenté	N ou O (O^-)
	Bidenté	N, O (O^-)

Tableau 1-3 : Modes de coordination.

Dans notre laboratoire ont été étudiés les complexes métalliques des oximes, des semicarbazones et des thiosemicarbazones monofonctionnelles obtenus à partir du 2-furaldéhyde ou du 3-furaldéhyde. De plus, d'après cette étude bibliographique, il nous est apparu que le nombre, la nature de l'atome coordonateur et la configuration du ligand jouent un rôle important dans le mécanisme de la coordination. Dans la continuité de nos travaux sur les complexes des ligands portant les groupements oxime, thiosemicarbazone, semicarbazone liés au cycle furanique avec les métaux de transition, nous avons choisi d'étudier les dérivés thiophéniques substitués en position 3, puisque les oximes, les

thiosemicarbazones et les semicarbazones ont été très peu étudiées en cette position. Ce travail nous permet de comparer les possibilités de complexation de chaque groupement et les différents modes de complexation. Enfin, pour compléter, nous avons comparé les différents mécanismes de coordination entre les ligands mono et difonctionnels, en étudiant les ligands bifonctionnels portant les groupements fonctionnels en positions 2 et 3.

Nous présenterons successivement nos résultats avec les thiosemicarbazones, puis les semicarbazones et enfin avec les oximes. A chaque fois, nous étudierons les dérivés monofonctionnels (substitution en position 3) et difonctionnels pour lesquels les deux groupements fonctionnels identiques sont portés en position 2 et 3. Enfin, étant donné le peu d'articles relatant des potentialités biologiques de ces ligands et de leurs complexes, nous examinerons les propriétés biologiques des ligands et des complexes, plus particulièrement leurs effets antifongiques et antibactériens.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Z. Al-Noaimi, H. Saadeh, S. F. Haddad, M. I. El-Barghouthi, M. El-Khateeb, R. J. Crutchley, *Polyhedron* 26 (2007) 3675-3685.
- [2] J. W. Smith, *The chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond*, S. Patai, Interscience, 1970.
- [3] C. J. Milios, T. C. Stamatatos, S. P. Perlepes, *Polyhedron* 25 (2006) 134-194.
- [4] G. Pereiras-Gabiàn, E. M. Vázquez-Lopez, H. Braband, U. Abram, *Inorg. Chem* 44 (2005) 834-836.
- [5] I. H. Hall, S. Y. Chen, K. G. Rajendran, D. X. West, *App. Organomet. Chem.* 10 (1996) 485-493.
- [6] T. R. Bal, B. I. Anand, P. Yogeewari, D. Sriram, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 15 (2005) 4451-4455.
- [7] D. X. West, A. K. El-Sawaf, G. A. Bain, *Transition Met. Chem.* 23 (1996) 1-6.
- [8] H. A. Tang, L. F. Wang, R. D. Yang, *Transition Met. Chem.* 28 (2003) 395-398.
- [9] R. A. Finch, M. C. Liu, S. P. Grill, W. C. Rose, R. Loomis, K. M. Vasquez, Y. C. Cheng, A. C. Sartorelli, *Biochem. Pharmacol.* 59 (2000) 983-991.
- [10] Z. Afrasiabi, E. Sinn, J. Chen, Y. Ma, A. L. Rheingold, L. N. Zakharov, N. Rath, S. Padhye, *Inorg. Chim. Acta* 357 (2004) 271-278.
- [11] I.C. Mendes, L.R. Teixeira, R. Lima, H. Beraldo, N.L. Speziali, D. X. West, *J. Mol. Struct.* 559 (2001) 355-360.
- [12] S. Chandra, A. Kumar, *Spectrochim. Acta A* 66 (2007) 1347-1351.
- [13] J. S. Casas, M. S. García-Tasende, J. Sordo, *Coord. Chem. Rev.* 209 (2000) 197-261.
- [14] Y. P. Tian, C. Y. Duan, C. Y. Zhao, Y. Xiao-Zeng, T. C. W. Mak, Z. Y. Zhang, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 1247-1252.
- [15] A. Castineiras, R. Carballo, T. Pérez, *Polyhedron* 20 (2001) 441-448.
- [16] Y. P. Tian, W. T. Yu, C. Y. Zhan, M. H. Jiang, Z. G. Cai, H. K. Fun, *Polyhedron* 21 (2002) 1217-1222.
- [17] P. M. Krishna, K. H. Reddy, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 4185-4190.
- [18] F. Basuli, S. M. Peng, S. Bhattacharya, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 1120-1127.
- [19] N. S. Shailendra, N. Bharti, M. T. Gonzalez Garza, D. E. Cruz-Vega, J. Castro Garza, K. Saleem, F. Naqvi, A. Azam, *Bioorg. Med. Chem. Letters* 11 (2001) 2675-2678.
- [20] M. Belicchi-Ferrari, S. Capacchi, F. Bisceglie, G. Pelosi, P. Tarasconi, *Inorg. Chim. Acta* 312 (2001) 81-87.
- [21] F. Basuli, M. Ruf, C. G. Pierpont, S. Bhattacharya, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 6113-6116.
- [22] Anayive Pérez-Rebolledo, I. C. Mendes, N. L. Speziali, P. Bertani, J. M. Resende, A. F. D. C. Alcântara, H. Beraldo, *Polyhedron* 26 (2007) 1449-1458.
- [23] E. Lopez-Torres, M. A. Mendiola, C. J. Pastor, B. S. Pérez, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 5222-5230.
- [24] M. C. Rodriguez-Argüelles, E. C. Lopez-Silva, J. Sanmartin, A. Bacchi, C. Pelizzi, F. Zani, *Inorg. Chim. Acta* 357 (2004) 2543-2552.
- [25] J. Marthakutty, V. Suni, M. R. Prathapachandra Kurup, M. Nethaji, A. Kishore, S. G. Bhat, *Polyhedron* 23 (2004) 3069-3080.
- [26] U. El-Ayaan, M. M. Youssef, S. Al-Shihry, *J. Mol. Struct.* 936 (2009) 213-219.
- [27] V. Philip, V. Suni, M. R. P. Kurup, M. Nethaji, *Polyhedron* 23 (2004) 1225-1233.

- [28] D. Kovala-Demertzi, J. R. Miller, N. Kourkouvelis, S. K. Hadjikakou, M. A. Demertzis, *Polyhedron* 18 (1999) 1005–1013.
- [29] V. Vrdoljak, J. Pisk, B. Prugovecki, D. Matkovic-Calogovic, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 4059–4064.
- [30] I. G. Santos, U. Abram, R. Alberto, E. V. Lopez, A. Sanchez, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 1834-1836.
- [31] U. El-Ayaan, M. M. Youssef, S. Al-Shihry, *J. Mol. Struct.* 936 (2009) 213–219.
- [32] C. Paek, S. O. Kang, J. Ko, *Organometallics* 16 (1997) 2110-2115.
- [33] T. S. Lobana, G. Bawa, R. J. Butcher, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 1488-1495.
- [34] M. X. Li, Y. Bai, B. G. Zhang, C. Y. Duan, J. Xu, Q. J. Meng, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 5459-5466.
- [35] E. G. Akgemci, H. Bingol, T. Atalay, M. Ersoz, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 673-679.
- [36] E. M. Jouad, M. Allain, M. A. Khan, G.M. Bouet, *J. Mol. Struct.* 604 (2002) 205-209.
- [37] André T. Ota, Marcia L.A. Temperini, Elizabeth P.G. Arêas, M. Loos, *Journal of Molecular Structure* 451 (1998) 269-275.
- [38] E. M. Jouad, G. Larcher, M. Allain, A. Riou, G. M. Bouet, M. A. Khan, X. D. Thanh, *J. Inorg. Biochem.* 86 (2001) 565-571.
- [39] M. Yildiz, H. Ünver, D. Erdener, A. Kiraz, N. O. Iskeleli, *J. Mol. Struct.* 919 (2009) 227–234.
- [40] D. Kovala-Demertzia, J. R. Millerb, N. Kourkouvelisa, S. K. Hadjikakoua, M. A. Demertzis, *Polyhedron* 18 (1998) 1005.
- [41] C. Y. Duan, Y. P. Tian, X. Z. You, T. C. W. Mak, *Polyhedron* 16 (1997) 4097-4103.
- [42] A. Castineiras, R. Carballo, T. Pérez, *Polyhedron* 20 (2001) 441-448.
- [43] Y. P. Tian, W. T. Yu, M. H. Jiang, S. Shanmuga Sundara Raj, P. Yang, H. K. Fun, *Acta Cryst. C* 55 (1999) 1639-1641.
- [44] C. Y. Duan, Y. P. Tian, C. Y. Zhao, X. Z. You, T. C. W. Mak, *Polyhedron* 16 (1997) 2857-2861.
- [45] E. M. Jouad, M. Allain, M. A. Khan, G. M. Bouet, *Polyhedron* 24 (2005) 327-332.
- [46] F. Basuli, S.-M. Peng, S. Bhattacharya, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 1120-1127.
- [47] J. Garcia-Tojal, L. Lezama, J. L. Pizarro, M. Insausti, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Polyhedron* 18 (1999) 3703-3711.
- [48] S. V. Kolotilov, O. Cadour, S. Golhen, O. Shvets, V. G. Ilyin, V. V. Pavlishchuk, L. Ouahab, *Inorg. Chim. Acta* 360 (2007) 1883–1889.
- [49] W. S. Wu, W. D. Cheng, D. S. Wu, H. Zhang, Y. J. Gong, Y. Lu, *Inorg. Chem. Comm.* 9 (2006) 259-262.
- [50] M. Belicchi-Ferrari, F. Bisceglie, G. Gasparri Fava, G. Pelosi, P. Tarasconi, R. Albertini, S. Pinelli, *J. Inorg. Biochem.* 89 (2002) 36-44.
- [51] J. K., Swearingen, D. X. West, *Transition Metal Chemistry* 25 (1999) 241.
- [52] T. Stringer, P. Chellan, B. Therrien, N. Shunmoogam-Gounden, D. T. Hendricks, G. S. Smith, *Polyhedron* 28 (2009) 2839-2846.
- [53] X. Zhong, J. Yi, J. Sun, H. L. Wei, W. S. Liu, K. B. Yu, *Eur. J. Med. Chem.* 41 (2006) 1090-1092.
- [54] A. Castineiras, E. Bermejo, D. X. West, A. K. El-Sawaf, J. K. Swearingen, *Polyhedron* 17 (1998) 2751-2757.
- [55] B. A. Gingras, T. Suprunchuk, O. Bernardini, C. H. Bayley, *Canadian J. Chem.* 41 (1963) 1629-1632.

- [56] A. Panja, C. Campana, C. Leavitt, M. J. Van Stipdonk, D. M. Eichhorn, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 1348-1354.
- [57] A. I. Matesanz, C. Pastor, P. Souza, *Inorg. Chem. Comm.* 10 (2007) 97-100.
- [58] F. J. Barros-Garcia, F. Luna-Giles, M. A. Maldonado-Rogado, E. Vinuelas-Zahinos, *Polyhedron* 24 (2005) 2972-2980.
- [59] V. M. Leovac, L. S. Jovanovic, V. S. Jevtovic, G. Pelosi, F. Bisceglie, *Polyhedron* 26 (2007) 2971-2978.
- [60] N. C. Kasuga, K. Sekino, M. Ishikawa, A. Honda, M. Yokoyama, S. Nakano, N. Shimada, C. Koumo, K. Nomiya, *J. Inorg. Biochem.* 96 (2003) 298-310.
- [61] N. C. Kasuga, K. Onodera, S. Nakano, K. Hayashi, K. Nomiya, *J. Inorg. Biochem.* 100 (2006) 1176-1186.
- [62] A. Sreekanth, U. L. Kala, C. R. Nayar, M. R. P. Kurup, *Polyhedron* 23 (2004) 41-47.
- [63] T. A. Reena, E. B. Seenaa, M. R. P. Kurup, *Polyhedron* 27 (2008) 1825-1831.
- [64] S. Chandra, L. K. Gupta, *Spectrochim. Acta A* 62 (2005) 1089-1094.
- [65] P. Gupta, F. Basuli, S.-M. Peng, G.-H. Lee, S. Bhattacharya, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 2069-2074.
- [66] F. Basuli, S. M. Peng, S. Bhattacharya, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 1126-1133.
- [67] M. C. Rodriguez-Argüelles, S. Mosquera-Vázquez, J. Sanmartín-Matalobos, A. M. García-Deibe, C. Pelizzi, F. Zani, *Polyhedron* 29 (2010) 864-870.
- [68] A. Trzesowska, *J. Mol. Struct.* 917 (2009) 125-132.
- [69] F.J. Barros-Garcia, F. Luna-Giles, M.A. Maldonado-Rogado, E. Vinuelas-Zahinos, *Polyhedron* 24 (2005) 2972-2980.
- [70] A. Pérez-Rebolledo, O. E. Piro, E. E. Castellano, L. R. Teixeira, A. A. Batista, H. Beraldo, *J. Mol. Struct.* 794 (2006) 18-23.
- [71] M. Carcelli, S. Ianelli, P. Pelagatti, G. Pelizzi, *Inorg. Chim. Acta* 292 (1999) 121-126.
- [72] G. J. Palenik, D. W. Wester, U. Rychlewska, R. C. Palenik, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1814-1819.
- [73] C. J. Milios, T. C. Stamatatos, S. P. Perlepes, *Polyhedron* 25 (2006) 134-194.
- [74] N. Tosa, A. Bende, R. A. Varga, A. Terec, I. Bratu, I. Grosu, *J. Org. Chem* 74 (2009) 3944-3947.
- [75] C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, *Inorg. Chem. Comm.* 11 (2008) 1194-1197.
- [76] V. Y. Kukushkin, D. Tudela, A. J. L. Pombeiro, *Coord. Chem. Rev.* 156 (1996) 333-362.
- [77] P. K. Nanda, D. Ray, *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 4039-4044.
- [78] A. G. Smith, P. A. Tasker, D. J. White, *Coord. Chem. Rev.* 241 (2003) 61-85.
- [79] T. C. Stamatatos, A. Bell, P. L. Cooper, A. Terzis, C. P. Raptopoulou, S. L. Heath, R. E. P. Winpenny, S. P. Perlepes, *Inorg. Chem. Comm.* 8 (2005) 533-538.
- [80] J. L. Song, J. G. Mao, H. Y. Zeng, R. K. Kremer, Z. C. Dong, *Inorg. Chem. Comm.* 6 (2003) 891-895.
- [81] G. Sproul, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 2898-2901.
- [82] F. Yuksel, A. G. Gürek, M. Durmus, I. Gürol, V. Ahsen, E. Jeanneau, D. Luneau, *Inorg. Chim. Acta* 361 (2008) 2225-2235.
- [83] P. Kumar Nanda, M. Bera, A. M. Da Costa-Ferreira, A. Paduan-Filho, R. Debashis, *Polyhedron* 28 (2009) 4065-4071.
- [84] I. V. Vasilevsky, R. E. Stenkamp, E. C. Lingafelter, V. Schomaker, R. D. Willett, N. J. Rose, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 2619-2623.
- [85] B. D. Gupta, R. Yamuna, D. Mandal, *Organometallics* 25 (2006) 706-714.

- [86] R. M. Jones, M. J. Goldcamp, J. A. Krause, M. J. Baldwin, *Polyhedron* 25 (2006) 3145-3158.
- [87] E. A. Deters, M. J. Goldcamp, J. A. K. Bauer, M. J. Baldwin, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 5222-5228.
- [88] A. Jagst, A. Sanchez, E. M. Vazquez-Lopez, U. Abram, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 5738-5744.
- [89] S. Nigam, M. M. Patel, A. Ray, *J. Phys. Chem. Solids* 61 (2000) 1389-1398.
- [90] S. Chandra, M. Tyagi, *J. Serb. Chem. Soc.* 73 (2008) 727-734.
- [91] B. Prathima, Y. S. Rao, S. A. Reddy, Y.P. Reddy, A. V. Reddy, *Spectrochim. Acta A* 77 (2010) 248-252.
- [92] B. Prathima, Y. S. Rao, G. N. Ramesh, M. Jagadeesh, Y. P. Reddy, P. V. Chalapathi, A. V. Reddy, *Spectrochim. Acta A* 79 (2011) 39-44.
- [93] Z. Afrasiabi, E. Sinn, W. Lin, Y. Ma, C. Campana, S. Padhye, *J. Inorg. Biochem.* 99 (2005) 1526–1531.
- [94] M. Belicchi-Ferrari, F. Bisceglie, G. Pelosi, P. Tarasconi, R. Albertini, P. P. Dall'aglio, S. Pinelli, A. Bergamo, G. Sava, *J. Inorg. Biochem.* 98 (2004) 301-312.
- [95] S. H .A. El Fetoh, A. E. Eid, A. I. Abd El-Kareem, M. A. Wassel, *Syn. Reac.Inorg. Met.* 30 (2000) 513-532.
- [96] J. Garcia-Tojal, J. Luis Pizarro, A. Garcia-Orad, A. R. Pérez-Sanz, M. Ugalde, A. A. Diaz, J. L. Serra, M. I. Arriortua, T. Rojo, *J. Inorg. Biochem.* 86 (2001) 627-633.
- [97] M. Belicchi-Ferrari, S. Capacchi, F. Bisceglie, G. Pelosi, P. Tarasconi, *Inorg. Chim. Acta* 312 (2001) 81–87.
- [98] V. S. Jevtovic, G. Pelosi, S. Ianelli, R. Z. Kovacevic, N. Sonja, *Acta Chim. Slovenica* 57 (2010) 363-369.
- [99] J. Rivadeneira, A. D. Barrio, G. Arrambide, D. Gambino, L. Bruzzzone, S. B. Etcheverry, *J. Inorg. Biochem.* 103 (2009) 633-642.
- [100] K. S. Abou-Melha, *J. Coord. Chem.* 61 (2008) 2053-2067.
- [101] F. S. Nunes, P. D. L. Murta, I. Vencato, C. J. D. Cunha, *J. Chem. Crystall.* 27 (1997) 721-725.
- [102] D. Ramesh, C. Chandrashekhar, V. P. Vaidya, *J. Indian Chem. Soc. B* 47 (2008) 753-758.
- [103] X. H. Liu, P. C. Lu, J. Y. Xue, B. A. Song, H. L. Zhu, *Eur. J. Med. Chem.* 44 (2009) 3930-3935.
- [104] S.N. Pandeya, J.R.Dimmock, *Pharmazie* 48 (1993) 659-666.
- [105] A.E. Liberta, D. X. West, *Biometals* 5 (1992) 121-126.
- [106] I. Hall, C. Lee, G. Ibrahim, M.A. Khan, G. Bouet, *App. Organomet. Chem.* 11 (1997) 565-575.
- [107] [WOS:000165934700012] I. H. Hall, C. B. Lackey, T. D.Kistler, R. W. Durham, E. M. Jouad, M. Khan, X. D. Thanh, S. Djebbar-Sid, O. Benali-Baitich, G. M. Bouet, *Pharmazie* 55 (2000) 937-941.
- [108] G. Ibrahim, G. M. Bouet, I. H. Hall, M. A. Khan, *J. Inorg. Biochem.* 81 (2000) 29-34.
- [109] B. Jamali, G. Ibrahim, G. Bouet, M. A. Khan, P. Allain, X. Do Thanh, *Biol. Rhythm Res.* 29 (1998) 229-236.
- [110] E. M. Jouad, X. Do Thanh, G. Bouet, S. Bonneau, M. A. Khan, *Anticancer Research* 22 (2002) 1713-1716.
- [111] E. M. Jouad, X. Do Thanh, G. Bouet, N. Ménard, M.A. Khan, *Biol. Rhythm Res.* 33 (2002) 513.

- [112] E. M. Jouad, G. Larcher, M. Allain, A. Riou, G. M. Bouet, M. A. Khan, X. Do Thanh, J. Inorg. Biochem. 86 (2001) 565-571.
- [113] T. Nakib, M. J. Meegan, A. M. Looney, M.L. Burke, Eur. J. Med. Chem. 27 (1992) 971-976.
- [114] V. J. Ram, A. Goel, P. K. Shukla, A. Kapil, Bioorg. Med. Chem. Lett. 7 (1997) 3101-3106.
- [115] S. Chandra, M. Tyagi, Phosphorus Sulfur 184 (2009) 778-789.
- [116] G. Valli, S. Sivakolunthu, S. Muthusubramanian, S. Sivasubramanian, J. Indian Chem. Soc. 77 (2000) 252-253.
- [117] A. D. Pillai, P. D. Rathod, P. X. Franklin, H. Padh, K. K. Vasu, V. Sudarsanam, Biochem. Biophys. Res. Comm. 317 (2004) 1067-107.

Chapitre 2

Les thiosemicarbazones et leurs complexes

1. INTRODUCTION

Le groupement fonctionnel thiosemicarbazone a été largement étudié, il est connu comme étant un bon complexant. Les composés qui le refferment présentent un large spectre d'applications biologiques et/ou thérapeutiques. Le groupement fonctionnel thiosemicarbazone lié à un hétérocycle représente un domaine d'étude très large, surtout pour les thiosemicarbazones situées en position 2 sur l'hétérocycle, quel que soit celui-ci.

Dans ce qui suit, nous allons étudier des thiosemicarbazones thiophéniques monofonctionnelles dans lesquelles la fonction est portée par l'hétérocycle en position 3 et bifonctionnelles où les fonctions sont situées en positions 2 et 3. En effet, ces composés ont très peu été décrits comme ligands engagés dans des complexes métalliques.

Dans chaque chapitre, nous décrirons en premier les modes de synthèse des ligands (ligands monofonctionnels puis bifonctionnels) suivis de ceux des complexes avant de nous intéresser aux structures cristallines à partir desquelles seront déduites les structures de l'ensemble des complexes.

2. SYNTHÈSES.

2.1. Synthèse des ligands

2.1.1. Thiosemicarbazone du thiophène-3-carboxaldéhyde (3TTSCH)

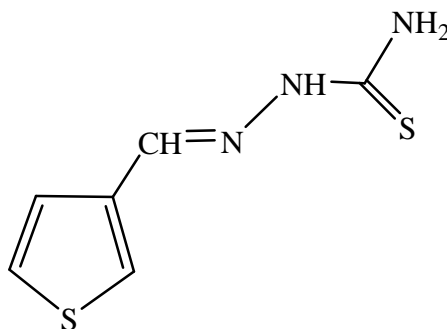


Figure 2-1 : La thiosemicarbazone du thiophène-3-carboxaldéhyde (3TTSCH).

La thiosemicarbazone du thiophène-3-carboxaldéhyde (3TTSCH) est synthétisée à partir d'un mélange équimolaire (9 mmol ; 1 g) de thiophène-3-carboxaldéhyde et de thiosemicarbazide (9 mmol ; 0,81 g) dans l'éthanol absolu (30 mL), en présence de deux gouttes d'acide sulfurique concentré. Sous agitation, le mélange est porté à reflux pendant une heure [1]. Après refroidissement à température ambiante, la solution est concentrée sous pression réduite et un précipité jaune est obtenu. Celui-ci est filtré puis lavé avec de l'éthanol. Il est ensuite recristallisé dans un mélange de 75 % d'éthanol et de 25 % d'eau distillée. Des monocristaux jaunes sont obtenus par évaporation lente du solvant.

Les données analytiques sont reportées dans le tableau 2-1 avec celles des complexes correspondants. Le spectre de masse de ce ligand confirme les données analytiques avec un pic majoritaire à 208 g.mol^{-1} , correspondant au pic moléculaire plus le cation de sodium $[M + \text{Na}]^+$.

2.1.2. Bis(thiosemicarbazone) du thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde (2,3BTSTCH₂)

De manière identique, la bis(thiosemicarbazone) du thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde (ou 2,3BTSTCH₂) a été synthétisée par réaction du thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde (7 mmol ; 1 g) et du thiosemicarbazide (14 mmol ; 1,3g) dans l'éthanol absolu (30 mL), dans un rapport molaire 1 : 2 [2].

Le mélange est maintenu sous reflux pendant une heure puis la solution est concentrée sous pression réduite. Le précipité jaune obtenu est filtré puis recristallisé dans un mélange de 75 % d'éthanol et 25 % d'eau distillée. Des monocristaux jaunes sont obtenus.

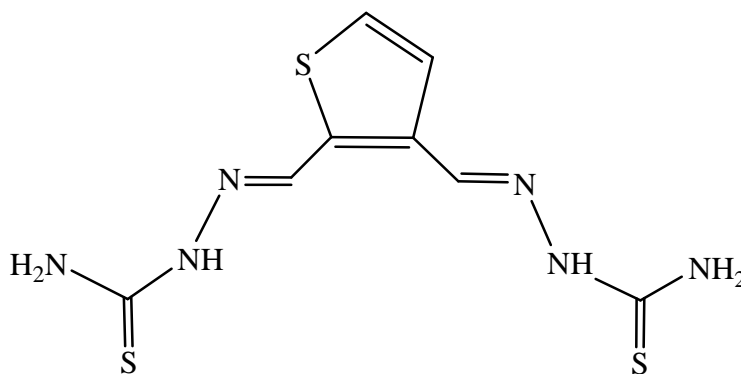


Figure 2-2 : La bis(thiosemicarbazone) du thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde (2,3BTSTCH₂).

2.2. Synthèse des complexes

D'une manière générale, les complexes métalliques des thiosemicarbazones sont synthétisés par contact du sel métallique, le plus souvent un halogénure, et de la thiosemicarbazone correspondante dans divers solvants [3-7].

2.2.1. Synthèse des complexes de 3TTSCH

2.2.1.1. *Bis(3-thiophénaldéhyde thiosemicarbazone) cobalt(II) [Co(3TTSC)₂]*

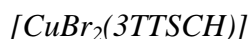
Ce complexe est préparé en versant une solution éthanolique (20 mL) de 3TTSCH (1 g ; 5 mmol), dans une solution éthanolique de chlorure de cobalt(II) $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0,64 g ; 2,5 mmol), ou CoBr_2 (0,59 g ; 2,5 mmol) dans un rapport molaire sel métallique/ligand de 1/2. Le mélange est porté à reflux de l'éthanol pendant 24 heures. Après refroidissement à température ambiante, le complexe précipite. Il est filtré et lavé à l'éthanol puis séché.

2.2.1.2. *Bis(3-thiophénaldéhyde thiosemicarbazone) nickel(II) [Ni(3TTSC)₂]*

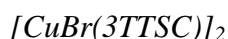
Le complexe $[\text{Ni}(\text{3TTSC})_2]$ est préparé par addition de 20 mL d'une solution de 3TTSCH (1 g ; 5 mmol, éthanol), dans une solution de chlorure de nickel(II) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,64 g ; 2,5 mmol, éthanol), ou NiBr_2 (0,59 g ; 2,5 mmol, éthanol) dans un rapport molaire sel métallique/ligand de 1/2. Le pH est ajusté à 6 - 7 avec quelques gouttes de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium [8]. Le mélange est porté à reflux de l'éthanol pendant 3 heures. Après refroidissement à température ambiante, le complexe précipite. Il est ensuite isolé comme indiqué ci-dessus. Des cristaux bleu-violacé ont été obtenus par recristallisation dans l'éthanol.

2.2.1.3. *Bis[chloro (3-thiophénaldéhyde thiosemicarbazone) cuivre(II)] [CuCl(3TTSC)]₂*

La synthèse du complexe $[\text{CuCl}(\text{3TTSC})]_2$ est réalisée par addition de 15 mL de solution de 3TTSCH (1 g ; 5 mmol, éthanol), à la solution éthanolique de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,91 g ; 5 mmol ; 15 mL), le complexe précipite immédiatement, le mélange est maintenu à température ambiante pendant une heure, puis le complexe est isolé et lavé. En opérant à reflux de l'éthanol, le même complexe est obtenu.

2.2.1.4. *Dibromo (3-thiophénaldehyde thiosemicarbazone) cuivre(II)*

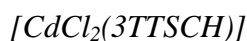
Ce complexe est obtenu par l'addition de 15 mL de 3TTSCH (1 g ; 5 mmol, éthanol), à une solution de CuBr_2 (1,2 g ; 5 mmol, 15 mL, éthanol), le complexe précipite immédiatement et la solution est portée sous reflux de l'éthanol pendant une heure, puis le complexe est isolé selon le mode opératoire habituel.

2.2.1.5. *Bis[bromo (3-thiophénaldehyde thiosemicarbazone) cuivre(II)]*

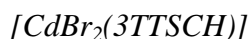
Le complexe $[\text{CuBr}(3\text{TTSC})]_2$ est obtenu selon le même mode opératoire que celui utilisé pour la synthèse de $[\text{CuCl}(3\text{TTSC})]_2$, par l'addition de 15 mL de 3TTSCH (1 g ; 5 mmol, éthanol), à une solution de CuBr_2 (1,2 g ; 5 mmol, 15 mL, éthanol), le mélange est maintenu à température ambiante pendant 3 heures puis le complexe est isolé.

2.2.1.6. *Dichloro bis(3-thiophénaldehyde thiosemicarbazone) zinc(II)*

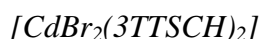
Une solution éthanolique de ZnCl_2 (0,36 g ; 2,5 mmol, 10 mL) est additionnée à une solution éthanolique de 3TTSCH (1 g ; 5 mmol, 15 mL), en ajustant le pH à 6 – 7 à l'aide d'hydroxyde du sodium. Le mélange est maintenu sous reflux de l'éthanol pendant 5 heures, puis le complexe est isolé selon le mode habituel. Le complexe a été recristallisé dans l'éthanol, des cristaux bruns ont été obtenus.

2.2.1.7. *Dichloro (3-thiophénaldehyde thiosemicarbazone) cadmium(II)*

Une solution de 3TTSCH (1 g ; 5 mmol, 15 mL, éthanol), est ajoutée à une solution de CdCl_2 (0,99g ; 5 mmol, 15 mL, éthanol) à température ambiante, le complexe précipite immédiatement. Il est isolé et purifié selon le mode habituel.

2.2.1.8. *Dibromo (3-thiophénaldehyde thiosemicarbazone) cadmium(II)*

La solution éthanolique de $CdBr_2$ (1,46g ; 5 mmol, 10 mL) est additionnée à une solution éthanolique de 3TTSCH (1g ; 5 mmol, 15 mL), le complexe commence à précipiter dès l'addition mais le mélange est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 3 heures.

2.2.1.9. *Dibromo Bis(3-thiophénaldehyde thiosemicarbazone) cadmium(II)*

La solution éthanolique de $CdBr_2$. (0,73g ; 2,5 mmol, 10 mL) a été ajoutée à une solution éthanolique de 3TTSCH (1g ; 5 mmol, 15 mL), le mélange est porté à reflux de l'éthanol pendant 3 heures, puis le complexe est séparé selon le mode habituel. Le complexe a été recristallisé dans l'éthanol et des cristaux orange ont été obtenus.

Composé	Couleur	Rendement (%)	Point de fusion (C°)	Analyse élémentaire expérimentale (calculée)		
				C (%)	H (%)	N (%)
3TTSCH	Jaune	93	165	38,98 (38,87)	3,81 (3,77)	22,68 (22,67)
$[Co(3TTSC)_2]$	Brun foncé	44	-	33,33 (33,56)	3,41 (3,29)	19,35 (19,57)
$[Ni(3TTSC)_2]$	Bleu-brun	57	240	33,89 (33,58)	3,26 (3,29)	19,57 (19,58)
$[CuCl(3TTSC)]_2$	Vert	72	-	25,46 (25,35)	2,61 (2,48)	14,36 (14,78)
$[CuBr(3TTSC)]_2$	Vert	67	-	20,78 (21,92)	2,31 (2,15)	11,82 (12,78)
$[CuBr_2(3TTSCH)]$	Vert foncé	58	-	17,83 (17,64)	2,08 (1,73)	9,46 (10,28)
$[ZnCl_2(3TTSCH)_2]$	Brun	59	198	28,85 (28,40)	3,14 (2,76)	16,22 (16,57)
$[CdCl_2(3TTSCH)]$	Blanc	78	267	19,79 (19,55)	1,82 (1,91)	10,95 (11,40)
$[CdBr_2(3TTSCH)]$	Blanc	74	177	16,77 (15,79)	1,85 (1,32)	9,22 (9,21)
$[CdBr_2(3TTSCH)_2]$	Orange	62	212	22,61 (22,42)	2,19 (2,20)	13,21 (13,07)

Tableau 2-1 : Données analytiques de 3TTSCH et de ses complexes.

Les données analytiques de ces complexes sont rassemblées dans le Tableau 2-1 ci-dessus.

2.2.2. Synthèse des complexes de (2,3BTSTCH₂)

2.2.2.1. *Dibromo [thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde bis(thiosemicarbazone)] cobalt(II) [CoBr₂(2,3BTSTCH₂)]*

Ce complexe est préparé en versant une solution éthanolique (20 mL) de 2,3BTSTCH₂ (1 g ; 3,5 mmol), dans une solution éthanolique de CoBr₂ (0,83 g ; 3,5 mmol, 15 mL) en proportions équimolaires. Le mélange est porté à reflux de l'éthanol pendant 24 heures. Après refroidissement à température ambiante, le complexe précipite. Il est filtré et lavé à l'éthanol puis séché.

2.2.2.2. *Chlorure de [thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde bis(thiosemicarbazone)] nickel(II) [Ni(2,3BTSTCH)]Cl*

Le complexe [Ni(2,3BTSTCH)]Cl est préparé par addition de 20 mL de 2,3BTSTCH₂ (1 g ; 3,5 mmol, éthanol), dans une solution de chlorure de nickel (II) NiCl₂, 6 H₂O (0,8 g ; 3,5 mmol, 15 mL, éthanol) dans un rapport molaire sel métallique/ligand de 1 : 1. Le mélange est porté à reflux de l'éthanol pendant 3 heures, un précipité brun se forme. Il est filtré, lavé puis séché. Le complexe a été recristallisé dans l'éthanol, des cristaux bruns ont été obtenus.

2.2.2.3. *Dibromo [thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde bis(thiosemicarbazone)] dinickel(II) [(NiBr₂)₂(2,3BTSTCH₂)]*

Le complexe [(NiBr₂)₂(2,3BTSTCH₂)] est préparé par addition de 20 mL de 2,3BTSTCH₂ (1 g ; 3,5 mmol, éthanol), dans une solution de NiBr₂ (1,65 g ; 7 mmol, 15 mL, éthanol) avec un rapport molaire sel métallique/ligand de 2 : 1. Le mélange est porté à reflux de l'éthanol pendant 4 heures. Après refroidissement à température ambiante, le complexe précipite et il est isolé par la méthode habituelle.

2.2.2.4. *[Thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde bis(thiosemicarbazone)] cuivre(II)*
[Cu(2,3BTSTC)]

Ce complexe est obtenu par l'addition de 20 mL de 2,3BTSTCH₂ (1 g ; 3,5 mmol, éthanol), à une solution éthanolique de CuCl₂ · 2 H₂O (0,64 g ; 3,5 mmol, 15 mL). Le complexe précipite immédiatement et la solution est portée sous reflux de l'éthanol pendant une heure, puis le complexe est isolé selon le mode opératoire habituel.

2.2.2.5. *Dibromo [thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde bis(thiosemicarbazone)]*
dicuivre(II) [Cu₂Br₂(2,3BTSTC)]

Ce complexe est obtenu par l'addition de 20 mL de 2,3BTSTCH₂ (1 g ; 3,5 mmol, éthanol), à une solution de CuBr₂ (1,68 g ; 7 mmol, 20 mL) dans un rapport molaire sel métallique/ligand de 2 : 1. Le complexe précipite immédiatement. Cependant, la solution est portée sous reflux de l'éthanol pendant une heure, puis le complexe est isolé selon le mode opératoire habituel.

2.2.2.6. *Dichloro(bis(thiosemicarbazone) du thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde)*
zinc(II) [ZnCl₂(2,3BTSTCH₂)]

La solution éthanolique de ZnCl₂ · xH₂O (0,5 g ; 3,5 mmol, 10 mL) est additionnée à une solution éthanolique de 2,3BTSTCH₂ (1 g ; 3,5 mmol, 20 mL), le complexe commence à précipiter immédiatement et la solution est maintenue sous reflux de l'éthanol pendant une heure puis le complexe est isolé.

2.2.2.7. *Dichloro(bis(thiosemicarbazone) du thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde)*
cadmium(II) [CdCl₂(2,3BTSTCH₂)]

Une solution de 2,3BTSTCH₂ (1 g ; 3,5 mmol, 15 mL, éthanol), est ajoutée à une solution de CdCl₂ (0,69 g ; 3,5 mmol, 15 mL, éthanol) sous reflux de l'éthanol, le complexe précipite immédiatement. Il est filtré et purifié selon le mode opératoire habituel.

2.2.2.8. *Dibromo(bis(thiosemicarbazone)du thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde)*
cadmium(II) [CdBr₂(2,3BTSTCH₂)]

La solution éthanolique de CdBr₂ (1,02 g ; 3,5 mmol, 20 mL) est additionnée à une solution éthanolique de 2,3BTSTCH₂ (1g ; 3,5 mmol, 15 mL), le complexe commence à précipiter dès l'addition mais le mélange est maintenu sous agitation à température ambiante pendant une heure.

Les données analytiques du ligand 2,3BTSTCH₂ et de ses complexes sont regroupées dans le tableau 2-2.

Composé	Couleur	Rendement (%)	Point de fusion (C°)	Analyse élémentaire expérimentale (calculée)		
				C (%)	H (%)	N (%)
2,3BTSTCH ₂	Jaune	87	195	33,45 (33,55)	3,41 (3,52)	29,25 (29,34)
[CoBr ₂ (2,3BTSTCH ₂)]	Brun	68	-	18,06 (19,02)	2,32 (2,00)	17,45 (16,64)
[Ni(2,3BTSTCH)]Cl	Bleu violacé	78	-	24,41 (25,32)	2,44 (2,39)	21,28 (22,14)
[(NiBr ₂) ₂ (2,3BTSTCH ₂)]	Orange	72	-	13,91 (13,28)	1,17 (1,39)	12,21 (11,62)
[Cu(2,3BTSTC)]	Brun	86	158	28,85 (27,62)	2,94 (2,32)	25,14 (24,15)
[Cu ₂ Br ₂ (2,3BTSTC)]	Brun clair	84	137	15,82 (16,82)	1,64 (1,41)	13,53 (14,71)
[ZnCl ₂ (2,3BTSTCH ₂)]	Jaune	78	174	22,73 (21,67)	2,38 (1,98)	19,88 (18,33)
[CdCl ₂ (2,3BTSTCH ₂)]	Jaune	84	183	20,73 (20,46)	1,90 (2,15)	17,76 (17,89)
[CdBr ₂ (2,3BTSTCH ₂)]	Jaune	82	172	18,45 (17,20)	1,78 (1,80)	14,65 (15,04)

Tableau 2-2 : Données analytiques de la 2,3BTSTCH₂ et de ses complexes.

3. ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

3.1. Etude cristallographique des ligands

3.1.1. Structure de la thiosemicarbazone du thiophène-3-aldéhyde (3TTSCH)

Nous avons obtenu des monocristaux pour cette thiosemicarbazone et les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont reportées dans le tableau 2-3 et le tableau 2-4 rassemble les distances et les angles interatomiques.

Données cristallographiques et physiques	
Composé	3TTSCH
Formule brute	C ₆ H ₇ N ₃ S ₂
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Masse molaire ; g.mol ⁻¹	185,27
a (Å)	18,951(1)
b (Å)	5,7911(5)
c (Å)	23,551(2)
α (°)	90
β (°)	99,914(8)
γ (°)	90
V ; Å ³	2546,1(3)
Z	12 (4 x 3)
Densité calculée ; g.cm ⁻³	1,450
Dimensions du cristal ; mm	0,73 x 0,31 x 0,08
Coefficient d'absorption (MoKα) ; mm ⁻¹	0,564
Condition d'enregistrement des densités diffractées	
Radiation	MoKα
Limites d'enregistrement en θ ; deg	1,90 à 26,02
Limite des hkl	-22 ≤ h ≤ 23, -7 ≤ k ≤ 7, -29 ≤ l ≤ 28
Conditions pour les affinements structuraux limites	
Nombre de réflexions enregistrées avec I>2σ(I)	23584
Nombre de variables	299
Schéma de pondération	w = 1/[σ ² (Fo ²)+(0,1414P) ² +0,00000P]
R	0,0583
Rw	0,1670

Tableau 2-3 : Conditions d'enregistrement et résultats des affinements pour le ligand 3TTSCH.

Distances interatomiques (Å)		Angles interatomiques (°)	
C1-N1	1,330	N1-C1-N2	118,2(3)
C1-N2	1,350	N1-C1-S1	123,0(2)
C1-S1	1,687	N2-C1-S1	118,8(2)
C2-N3	1,268	N3-C2-C3	122,2(3)
N2-N3	1,389	C1-N2-N3	121,2(3)
C7-N4	1,320	N4-C7-N5	117,2(3)
C7-N5	1,344	N4-C7-S3	123,6(2)
C7-S3	1,683	N5-C7-S3	119,2(2)
C8-N6	1,276	N6-C8-C9	119,0(3)
N5-N6	1,379	C7-N5-N6	118,6(2)
C13-N7	1,304	N7-C13-N8	117,4(3)
C13-N8	1,348	N7-C13-S5	123,5(2)
C13-S5	1,691	N8-C13-S5	119,1(2)
C14-N9	1,270	N9-C14-C15	120,8(3)
N8-N9	1,371	C13-N8-N9	119,9(3)

Tableau 2-4 : Distances et angles interatomiques du ligand 3TTSCH.

La vue en perspective de la structure cristalline, avec la numérotation des atomes est présentée ci-dessous à la figure 2-3.

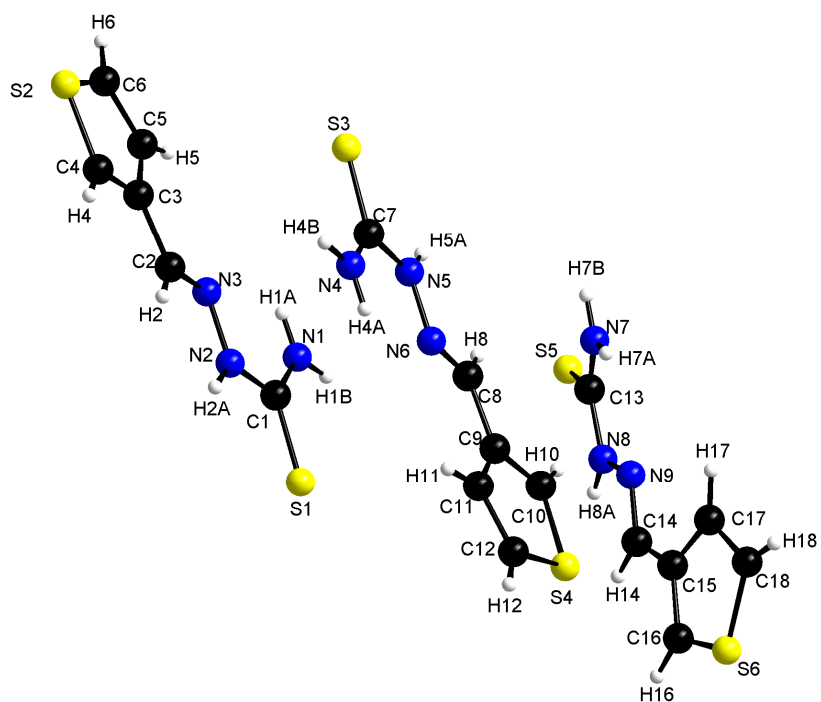


Figure 2-3 : Vue en perspective de 3TTSCH et numérotation des atomes.

La 3TTSCH cristallise dans un système monoclinique avec un groupe d'espace $P2_1/c$ et douze molécules par maille, ou plus précisément un motif de 3 molécules indépendantes répété 4 fois ($Z = 3 \times 4$). Sa structure est donc constituée de trois molécules indépendantes.

Description des molécules indépendantes

Chaque molécule indépendante s'inscrit dans un plan principal, la première et la deuxième molécule sont quasiment parallèles entre elles ; en revanche, le plan de la troisième molécule fait un angle de $54,17^\circ$ avec celui de la première molécule et de $53,69^\circ$ avec le plan de la seconde.

Chaque molécule indépendante est pratiquement plane et la déviation la plus importante à ce plan est observée avec les atomes de soufre de la thiosemicarbazone. Ces déviations sont respectivement de $0,184 \text{ \AA}$ pour S1, $0,187 \text{ \AA}$ pour S3 et $0,790 \text{ \AA}$ pour S5. La figure 2-4 montre les plans de ces trois molécules.

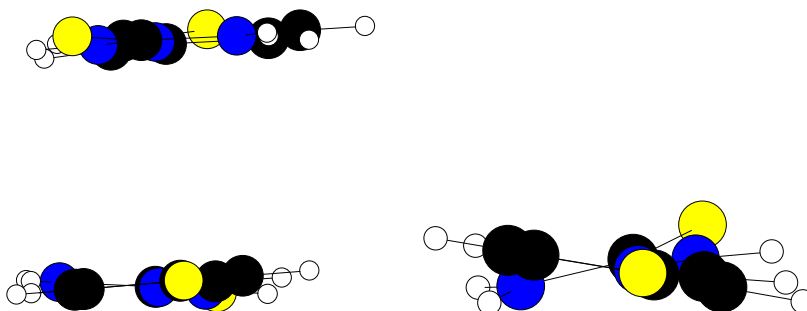


Figure 2-4 : Plans des trois molécules indépendantes dans le cristal de la 3TTSCH.

L'atome de soufre S1 et celui d'azote de l'imine N3 sont en position *trans*¹ par rapport à la liaison C1-N2. La même configuration a été remarquée pour S3 et S5 par rapport aux liaisons C7-N5 et C13-N8 respectivement. Cette configuration est fréquemment rencontrée dans les thiosemicarbazones, elle est stabilisée généralement par la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre l'azote de l'imine et un atome d'hydrogène de l'amide [9, 10].

¹ Nous avons choisi la notation *cis-trans* qui correspond à *Z-E* (ou plus anciennement à *syn* et *anti*).

Dans notre molécule, cette liaison apparaît entre H1A et N3 et entre H4A et N6 ainsi que H7A et N9 avec des longueurs de 2,358, 2,248 et 2,290 Å et des angles de 104,11°, 105,04° et 104,43° respectivement. Dans chaque molécule, ces liaisons intramoléculaires sont relativement faibles car elles forment des petits angles, mais suffisantes pour stabiliser la molécule en configuration *trans*.

Les distances et les angles interatomiques de chaque molécule indépendante présentés dans le tableau 2-4 montrent qu'il n'y a pas de différences notables entre ces trois molécules.

Dans la structure des trois molécules indépendantes, les longueurs des liaisons C-S sont comprises entre 1,683 et 1,691 Å et les angles autour de C1, C7 et C13 autour de 120° ; ces valeurs correspondent à un système π délocalisé car ces valeurs sont comprises entre les valeurs d'une simple liaison et d'une double liaison. La longueur de la liaison C2-N3 est de 1,268 Å et celle de la liaison N2-N3 est de 1,389 Å. Elles correspondent à une double liaison C=N et une simple liaison N-N respectivement. C'est ce qui est également observé dans les deux autres molécules indépendantes [1, 11].

Description du système cristallin

L'empilement des molécules de 3TTSCH dans le réseau cristallin est représenté à la figure 2-5.

La première et la deuxième molécule sont situées dans deux plans parallèles. En revanche, le plan de la troisième molécule forme un angle de 54,17° avec celui de la première molécule et de 53,69° avec celui de la deuxième. Cet empilement et la cohésion du cristal sont déterminés par la présence des liaisons hydrogène intermoléculaires dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 2-5 et la figure 2-6 montre ces liaisons dans le cristal.

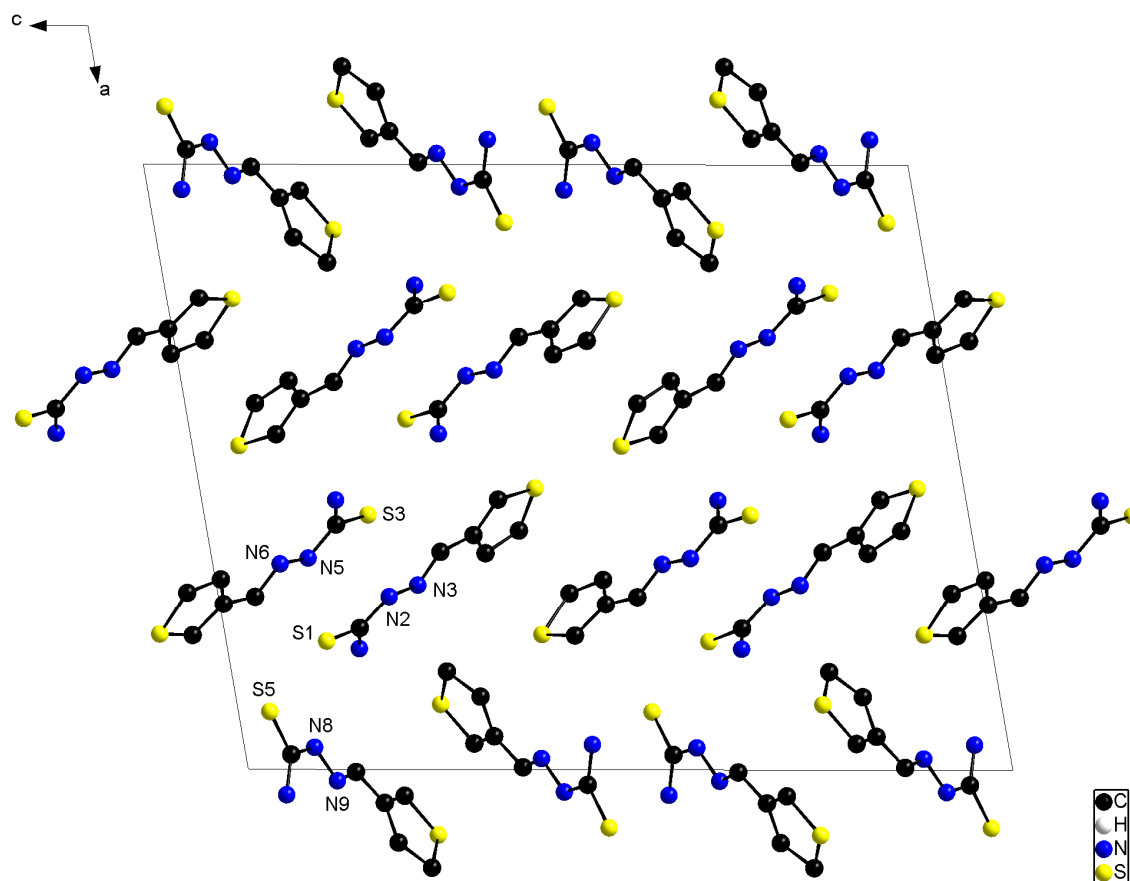


Figure 2-5 : Empilement des molécules de 3TTSCH dans le réseau cristallin.

D-H...A	$d(\text{H}\dots\text{A})$	$d(\text{D}\dots\text{A})$	Angle
N5-H5A...S1	2,63	3,45	160,22
N8-H8A...S1	2,53	3,36	162,44
N2-H2A...S3	2,55	3,30	145,54
N4-H4B...S3	2,48	3,34	173,73
N7-H7A...S4	3,00	3,73	144,14
N1-H1B...S5	2,61	3,44	162,47
N7-H7B...S5	2,53	3,39	172,52

Tableau 2-5 : Longueurs (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène intermoléculaires de 3TTSCH.

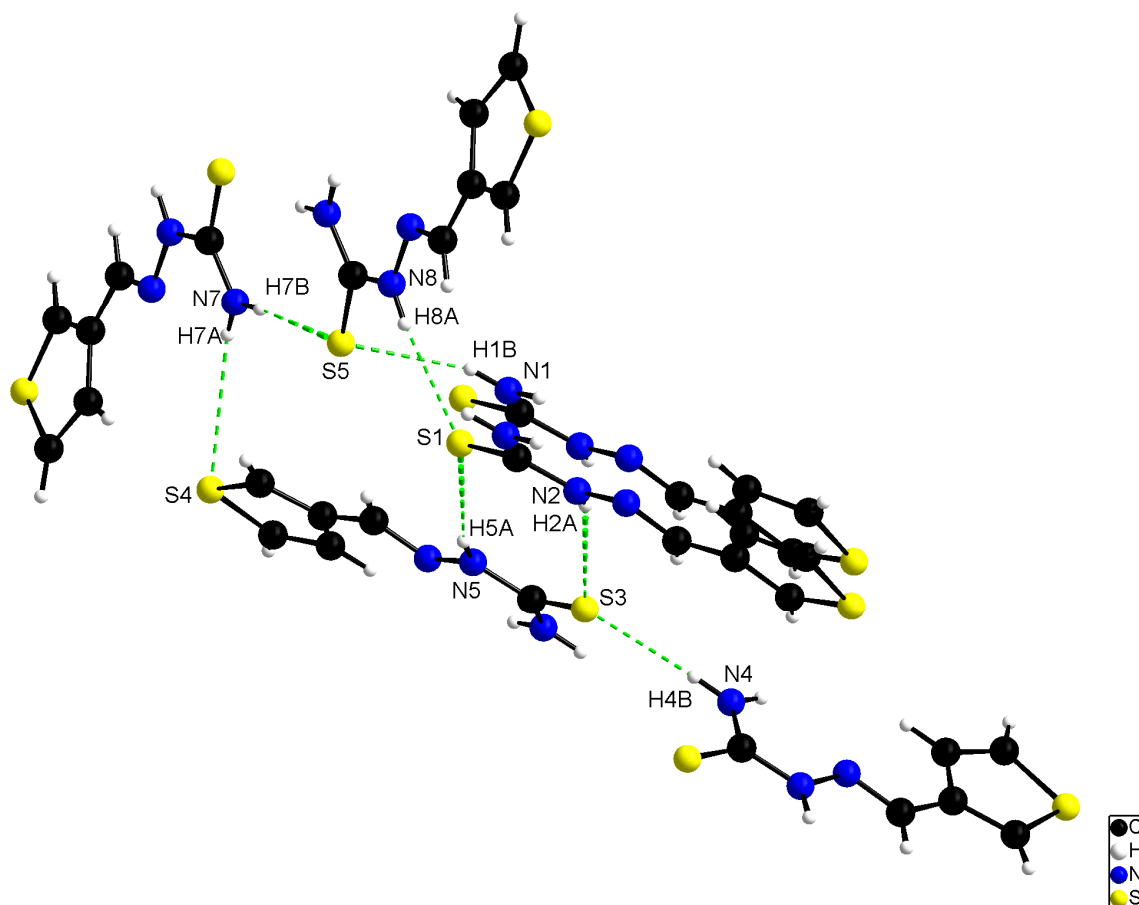


Figure 2-6 : Liaisons hydrogène intermoléculaires dans le cristal de 3TTSCH.

3.1.2. Structure de la thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde bis(thiosemicarbazone) (2,3BTSTCH₂)

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement pour cette molécule sont données dans le tableau 2-6. Le tableau 2-7 rassemble les distances et les angles interatomiques.

Données cristallographiques et physiques	
Composé	2,3BTSTCH ₂ , 2H ₂ O
Formule brute	C ₈ H ₁₄ N ₆ S ₃ O ₂
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1
Masse molaire ; g.mol ⁻¹	322,43
a (Å)	7,1089(3)
b (Å)	8,5869(8)
c (Å)	11,7358(8)
α (°)	90,777(7)
β (°)	98,645(5)
γ (°)	91,035(6)
V ; Å ³	705,45(9)
Z	2
Densité calculée ; g.cm ⁻³	1,518
Dimensions du cristal ; mm	0,21 x 0,71 x 0,1
Coefficient d'absorption (MoKα) ; mm ⁻¹	0,533
Condition d'enregistrement des densités diffractées	
Radiation	MoKα
Limites d'enregistrement en θ ; deg	3,62 à 27,50
Limite des hkl	-9 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 11, -15 ≤ l ≤ 11
Conditions pour les affinements structuraux limites	
Nombre de réflexions enregistrées avec I>2σ(I)	9721
Nombre de variables	196
Schéma de pondération	w = 1/[σ ² (Fo ²)+(0,1414P) ² +0,00000P]
R	0,0434
Rw	0,931

Tableau 2-6 : Conditions d'enregistrement et résultats des affinements pour 2,3BTSTCH₂, 2H₂O.

Distances interatomiques		Angles interatomiques	
C1-S4	1,451	N3-C6-N2	117,30
C1-S1	1,620	N3-C6-S2	123,69
C3-S4	1,653	N2-C6-S2	119,02
C4-S1	1,702	N1-C5-C4	119,70
N1-N2	1,372	N6-C8-N5	118,00
N4-N5	1,373	N4-C7-C3	121,00
C5-N1	1,283	N6-C8-S3	123,70
C6-N2	1,344	N5-C8-S3	118,31
C6-N3	1,313	C5-N1-N2	115,47
C6-S2	1,699	C6-N2-N1	119,03
C7-N4	1,279	C7-N4-N5	114,32
C8-N6	1,319	C8-N5-N4	120,42
C8-N5	1,350	C1-S1-C4	92,85
C8-S3	1,688	C1-S4-C3	98,40
C1-C2	1,522	C3-C2-C1	101,40
C3-C7	1,443	C2-C1-S1	117,90

Tableau 2-7 : Distances (Å) et angles interatomiques (°) pour la 2,3BTSTCH₂, 2H₂O.

Les résultats de l'étude cristallographique montrent que la 2,3BTSTCH₂ cristallise dans un système triclinique avec un groupe d'espace *P*-1 et deux motifs par maille (*Z* = 2). La structure cristalline est constituée d'une molécule de 2,3BTSTCH₂ et de deux molécules d'eau. La formule brute est donc : 2,3BTSTCH₂, 2 H₂O. La vue en perspective, avec la numérotation des atomes, est présentée à la figure 2-7.

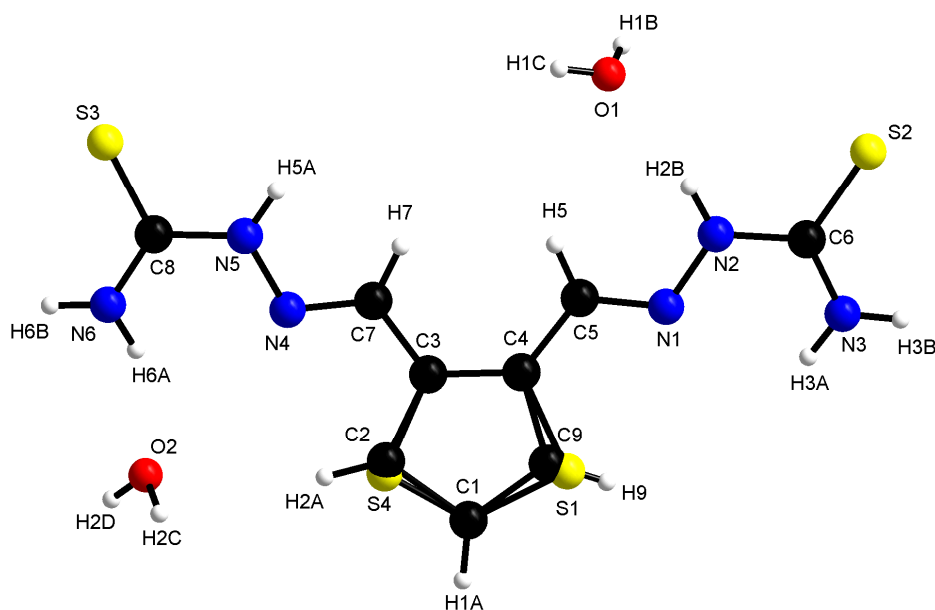


Figure 2-7 : Vue en perspective de la 2,3BTSTCH₂, 2 H₂O et numérotation des atomes.

Description de la molécule

La molécule est quasiment plane, avec une très faible déviation des atomes par rapport à ce plan. Les déviations les plus importantes sont respectivement de 0,088 Å pour C5, 0,051 Å pour N1, 0,086 Å pour N2 et de 0,080 Å pour N3 comme le montre la figure 2-8.

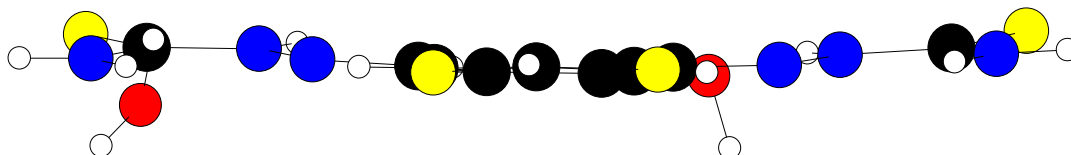


Figure 2-8 : Plan de la molécule 2,3BTSTCH₂ dans la structure de 2,3BTSTCH₂, 2 H₂O.

La structure montre deux configurations possibles pour le cycle thiophénique car le cycle est désordonné, avec un taux d'occupation de 0,636 pour S1, C2, H2A et de 0,364 pour S4, C9, H9 (Figure 2-7).

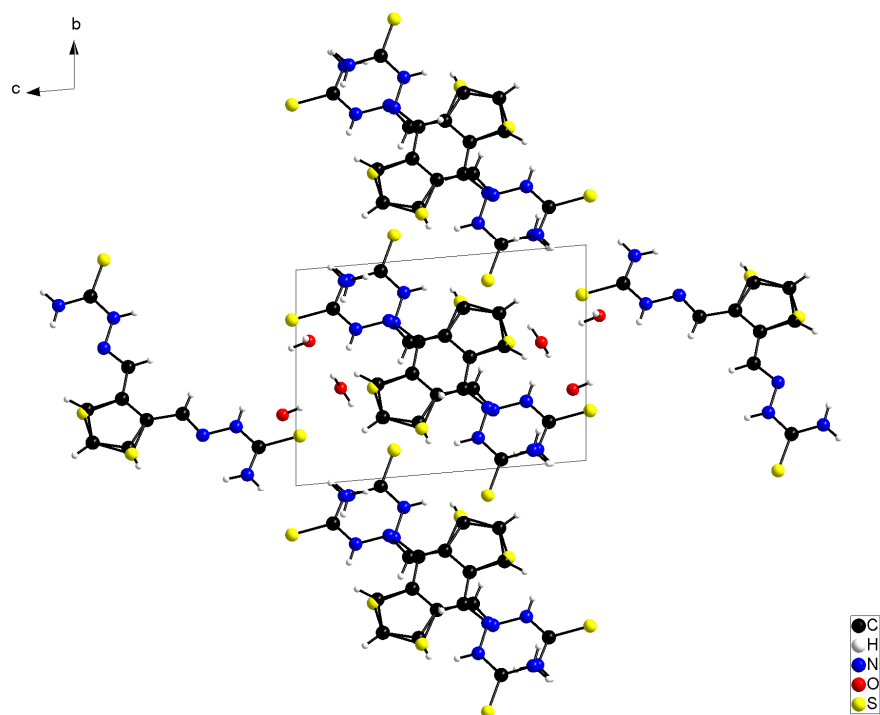
Dans chaque groupement fonctionnel thiosemicarbazone, les atomes de soufre S2, S3 et les atomes d'azote de l'imine N1, N4 sont en position *trans* par rapport aux liaisons C6-N2, C8-N5 respectivement. Comme dans la structure précédente, cette configuration est liée à la présence d'une liaison hydrogène entre l'azote de l'imine et un hydrogène de l'amide qui stabilise cette configuration. Dans cette molécule, cette liaison apparaît entre H3A et N1 d'une part et entre H6A et N4 d'autre part avec des longueurs 2,255 et 2,320 Å respectivement.

Les longueurs des liaisons C5-N1, C7-N4 sont de 1,283 Å, 1,279 Å respectivement et celles des liaisons N1-N2, N4-N5 sont de 1,372 Å, 1,373 Å respectivement. Elles correspondent à une double liaison C=N et une simple liaison N-N [12].

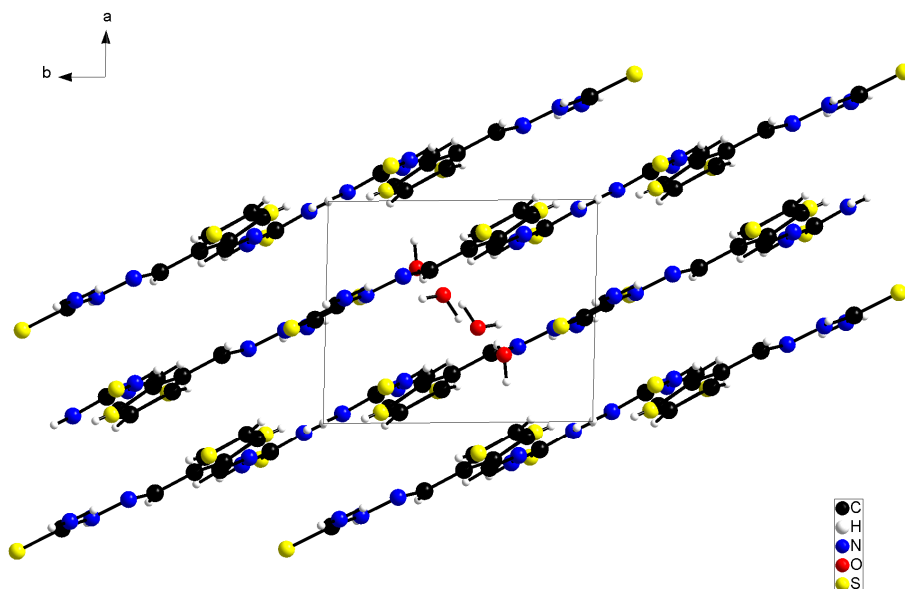
Description du système cristallin

Dans la structure cristalline (Figure 2-9), les molécules s'empilent, selon la direction de l'axe *c*, sous forme de couches parallèles. Cet empilement est stabilisé grâce à

des liaisons hydrogène dont certaines impliquent les molécules d'eau. Les caractéristiques des liaisons hydrogène sont rassemblées dans le tableau 2-8.



(a) selon l'axe *a*



(b) selon l'axe *c*

Figure 2-9 : Empilement des molécules dans la structure cristalline de 2,3BTSTCH₂, 2 H₂O.

D-H...A	$d(\text{H}\dots\text{A})$	$d(\text{D}\dots\text{A})$	Angle
N3-H3B...S2	2,65	3,49	168,28
N6-H6B...S2	2,98	3,47	118,27
N5-H5A...S3	2,57	3,41	165,57
N2-H2B...O1	2,08	2,92	167,94
O2-H2D...O1	1,97	2,82	174,95
N6-H6A...O2	1,96	2,98	159,30
O1-H1B...O2	2,18	2,83	154,68

Tableau 2-8 : Longueurs (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène intermoléculaires de 2,3BTSTCH₂, 2 H₂O.

La figure 2-10 montre l'ensemble des liaisons hydrogène qui assurent la stabilité du réseau cristallin. Les molécules, dans une même couche, sont liées entre elles par des liaisons hydrogène intermoléculaires : H5A...S3 (en vert sur la figure 2-10 b) et H3B...S2 (en bleu clair sur la figure 2-10 b).

La cohésion entre les couches de molécules est assurée par deux types de liaisons hydrogène. La première liaison hydrogène s'établit entre H6B et S2 (en violet sur la figure 2-10 b). Le second type fait appel aux molécules d'eau qui forment un « pont » entre les plans de molécules (figure 2-10, liaisons en rouge). Chaque molécule d'eau échange deux liaisons hydrogène : une avec une molécule de ligand, l'autre avec la molécule d'eau voisine. D'une couche à l'autre, nous trouvons donc successivement une première liaison qui implique les atomes O1 (eau) et H2B (ligand), puis une liaison entre les deux molécules d'eau (H1B...O2) et enfin, avec une molécule de ligand de la seconde couche, apparaît la liaison H6A...O2. Chaque « pont » décrit ci-dessus également liés par une dernière liaison hydrogène : H2D...O1 (en rouge également) avec le « pont » d'une couche voisine.

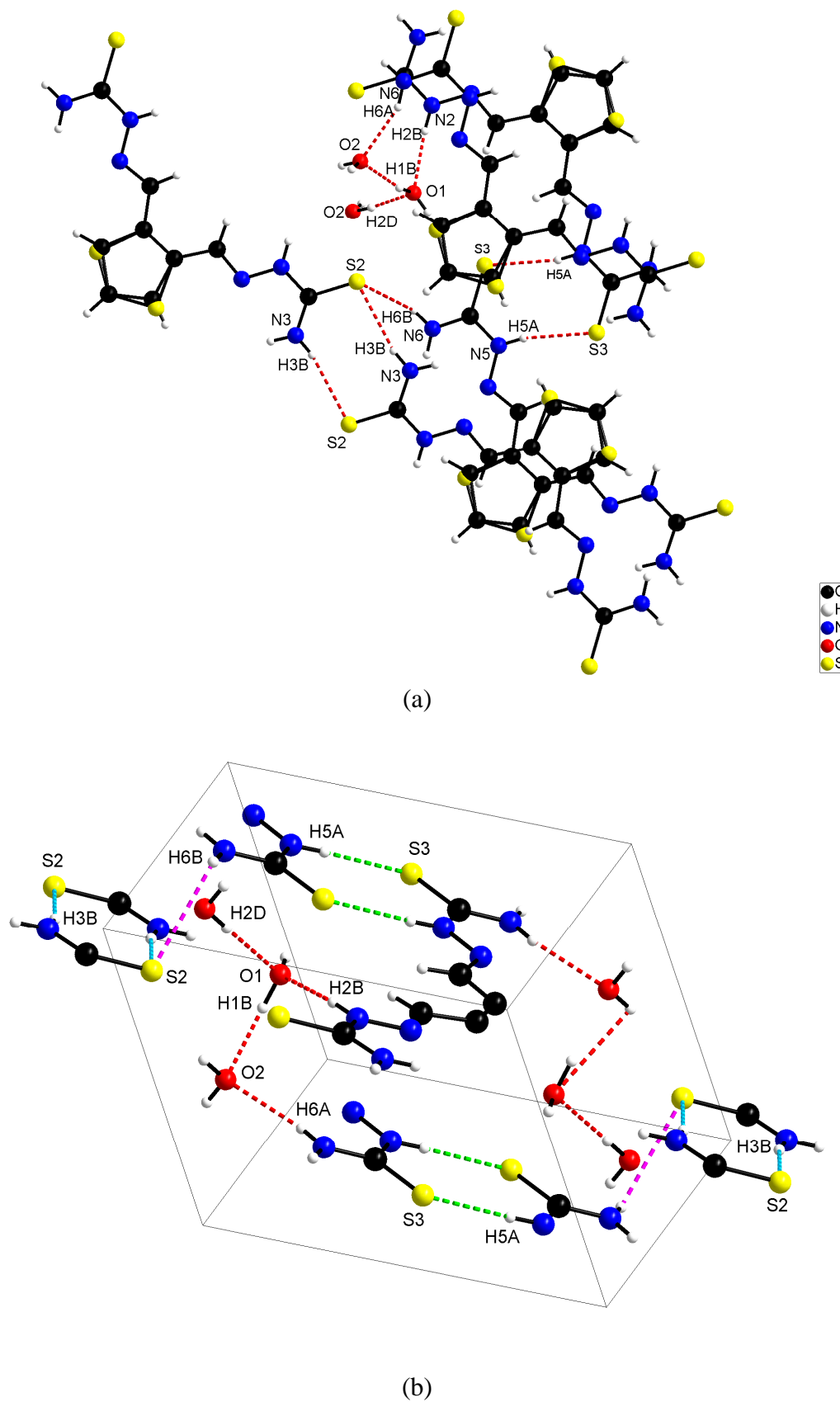


Figure 2-10 : Liaisons hydrogène intermoléculaires de 2,3BTSTCH₂, 2 H₂O ;
(a) vue globale, (b) détails.

3.2. Etude cristallographique des complexes

Nous avons pu obtenir des monocristaux pour quelques complexes. Le fait d'obtenir un monocristal pour au moins un complexe de chaque ligand : $[\text{Ni}(\text{3TTSC})_2]$, $[\text{ZnCl}_2(\text{3TTSCH})_2]$, $[\text{CdBr}_2(\text{3TTSCH})_2]$, $[\text{Ni}(\text{2,3BTSTCH})]\text{Cl}$ et enfin du complexe $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{S}][\text{ZnCl}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S})]$, nous a permis de déterminer leur structure moléculaire par rayons X. Nous avons donc pu connaître la géométrie de leurs structures moléculaires et l'isométrie configurationnelle de leur ligand après la complexation, ainsi que la nature des atomes coordinateurs.

Nous allons, dans un premier temps, discuter la résolution structurale pour les cinq complexes ci-dessus. Ces structures cristallographiques permettent de déterminer notamment :

- la formule brute des complexes ;
- la géométrie du complexe autour de l'élément central ;
- la nature des atomes coordinateurs.

Ces résultats obtenus nous permettent ensuite de donner les propositions structurales des autres complexes étudiés en utilisant l'analyse élémentaire ainsi que l'analyse thermique (analyse enthalpimétrique différentielle ou DSC), les techniques spectroscopiques classiques comme les spectres dans l'infrarouge, l'infrarouge lointain et ceux de RMN du proton pour les complexes diamagnétiques.

3.2.1. Complexe $[\text{Ni}(\text{3TTSC})_2]$

Les données cristallographiques du complexe $[\text{Ni}(\text{3TTSC})_2]$ ainsi que les conditions d'enregistrement et d'affinement sont répertoriées dans le tableau 2-9. Le tableau 2-10 regroupe les distances et les angles interatomiques. Une vue en perspective de $[\text{Ni}(\text{3TTSC})_2]$ ainsi que la numérotation des atomes est donnée à la figure 2-11.

Données cristallographiques et physiques	
Composé	[Ni(3TTSC) ₂]
Formule brute	C ₁₂ H ₁₂ N ₆ NiS ₄
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Masse molaire ; g.mol ⁻¹	427,23
a (Å)	7,481(9)
b (Å)	7,5187(6)
c (Å)	15,212(2)
α (°)	90
β (°)	101,75(1)
γ (°)	90
V ; Å ³	837,7(2)
Z	2
Densité calculée ; g.cm ⁻³	1,694
Dimensions du cristal ; mm	0,69 x 0,23 x 0,08
Coefficient d'absorption (MoKα) ; mm ⁻¹	1,662
Condition d'enregistrement des densités diffractées	
Radiation	MoKα
Limites d'enregistrement en θ ; deg	2,74 à 26,00
Limite des hkl	-9 ≤ h ≤ 9, -9 ≤ k ≤ 9, -18 ≤ l ≤ 18
Conditions pour les affinements structuraux limites	
Nombre de réflexions enregistrées avec I > 2σ(I)	7898
Nombre de variables	126
Schéma de pondération	w = 1/[σ ² (Fo ²) + (0,0440P) ² + 0,22020P]
R	0,0295
Rw	0,0744

Tableau 2-9 : Conditions d'enregistrement et résultats des affinements de [Ni(3TTSC)₂].

Distances interatomiques (Å)		Angles interatomiques (°)	
C1-N2	1,300	N2-C1-N1	118,90
C1-N1	1,341	N2-C1-S1	123,29
C1-S1	1,739	N1-C1-S1	117,83
C2-N3	1,298	C1-N2-N3	111,97
C2-C3	1,444	C2-N3-N2	114,70
N2-N3	1,396	C2-N3-Ni1	125,59
N3-Ni1	1,912	N2-N3-Ni1	119,67
S1-Ni1	2,171	C1-S1-Ni1	95,05

Tableau 2-10 : Distances et angles interatomiques de [Ni(3TTSC)₂].

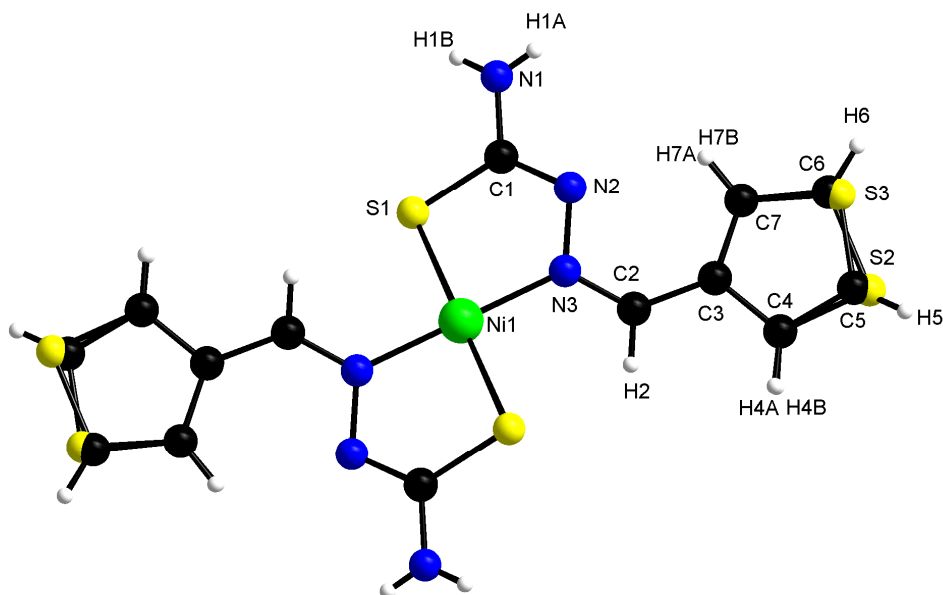


Figure 2-11 : Vue en perspective de $[\text{Ni}(\text{3TTSC})_2]$ et numérotation des atomes.

Le complexe $[\text{Ni}(\text{3TTSC})_2]$ cristallise dans un système monoclinique avec un groupe d'espace $P2_1/c$ et deux motifs par maille. La structure est constituée de molécules neutres de $[\text{Ni}(\text{3TTSC})_2]$ centrosymétriques avec le nickel placé au centre de symétrie (Figure 2-11).

Dans le complexe $[\text{Ni}(\text{3TTSC})_2]$, la coordination est effectuée entre les deux ligands et le nickel à travers le soufre du thioamide (sous forme thiol déprotonnée) et l'azote de l'imine de chaque ligand [13].

Le complexe présente une géométrie plan – carré autour de l'ion Ni^{2+} , les angles de valence S-Ni-S et N3-Ni-N3 sont exactement à 180° , confirmant cette géométrie. Chaque molécule de complexe est quasiment plane (Figure 2-12), avec une déviation dont les valeurs les plus élevées sont celles des atomes de soufre S1 et d'azote N2, avec 0,548 et 0,265 Å respectivement [14].

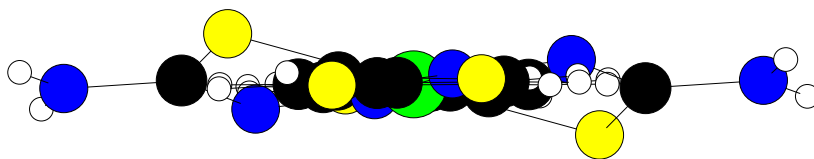


Figure 2-12 : Plan de la molécule $[\text{Ni}(\text{3TTSC})_2]$.

Les groupements thiosemicarbazone dans ce complexe changent leurs configurations et donc l'atome de soufre S1 et celui d'azote de l'imine N3 sont en position *cis* par rapport à la liaison C1-N2.

Le ligand est déprotonné et cette déprotonnation provoque une délocalisation de la charge négative sur la partie thiosemicarbazone. Ceci provoque une libre rotation autour de la liaison C2-C3 qui conduit à deux configurations possibles pour le cycle thiophénique avec pratiquement 50% de probabilité pour chaque configuration.

Dans le cristal, les molécules complexes sont empilées, avec leurs plans principaux faisant un angle de 60° entre eux. Ces plans sont représentés à la figure 2-13. Les ions nickel (II) sont placés milieu des arêtes b et c, s'empilant le long de l'axe a.

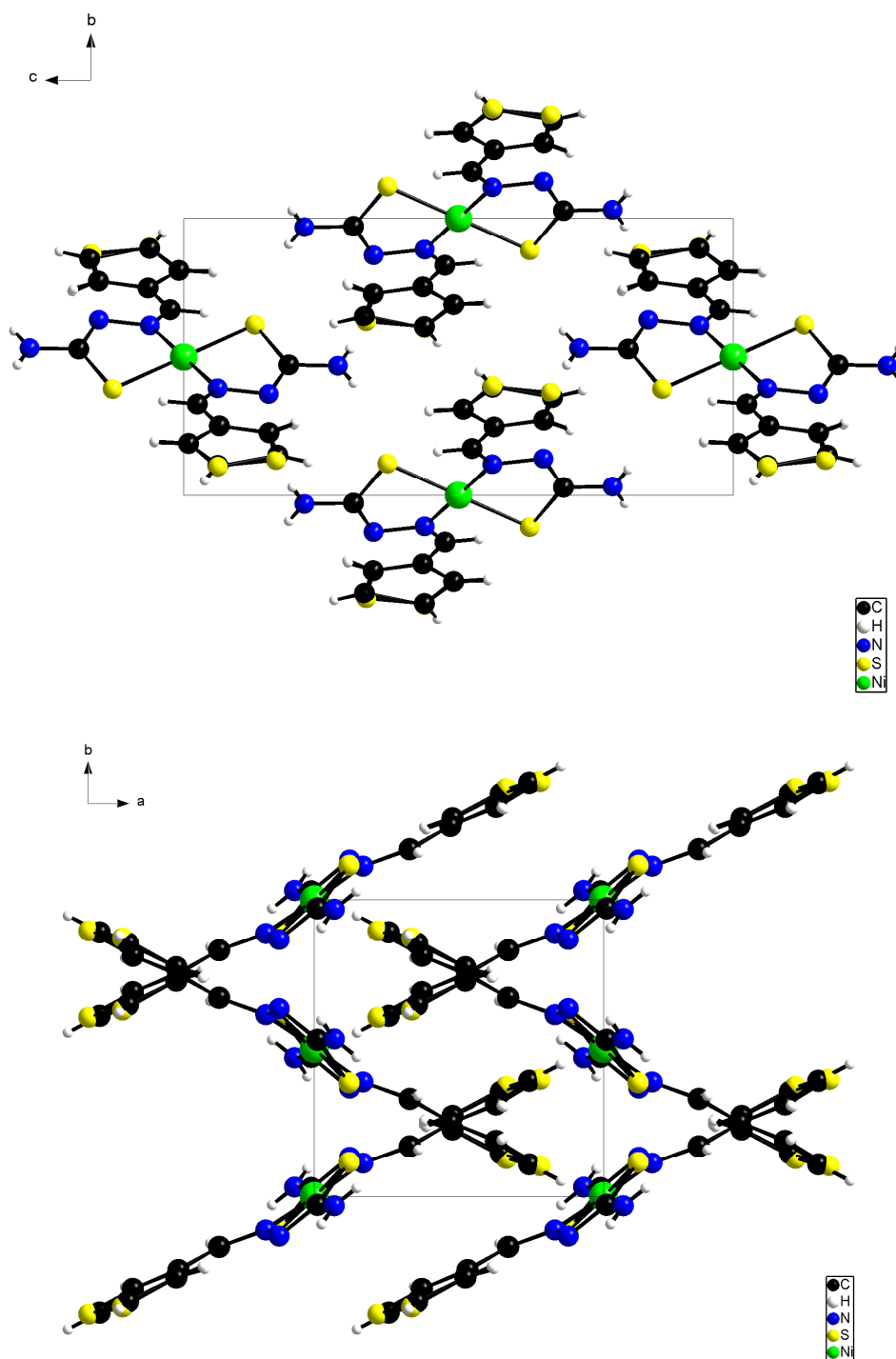


Figure 2-13 : Empilement des molécules dans le cristal de $[\text{Ni}(\text{3TTSC})_2]$.

Par ailleurs, la cohésion du cristal est assurée par la présence de deux liaisons hydrogène intermoléculaires entre N1-H1A et S1 d'une part, et entre N1-H1B et N2 d'autre part. La première a une longueur de 2,69 Å pour un angle de 162,64° et la seconde une longueur de 2,64 Å et un angle de 127,95°. Ces valeurs sont comparables à celles observées dans des composés similaires. Elles sont schématisées à la figure 2-14.

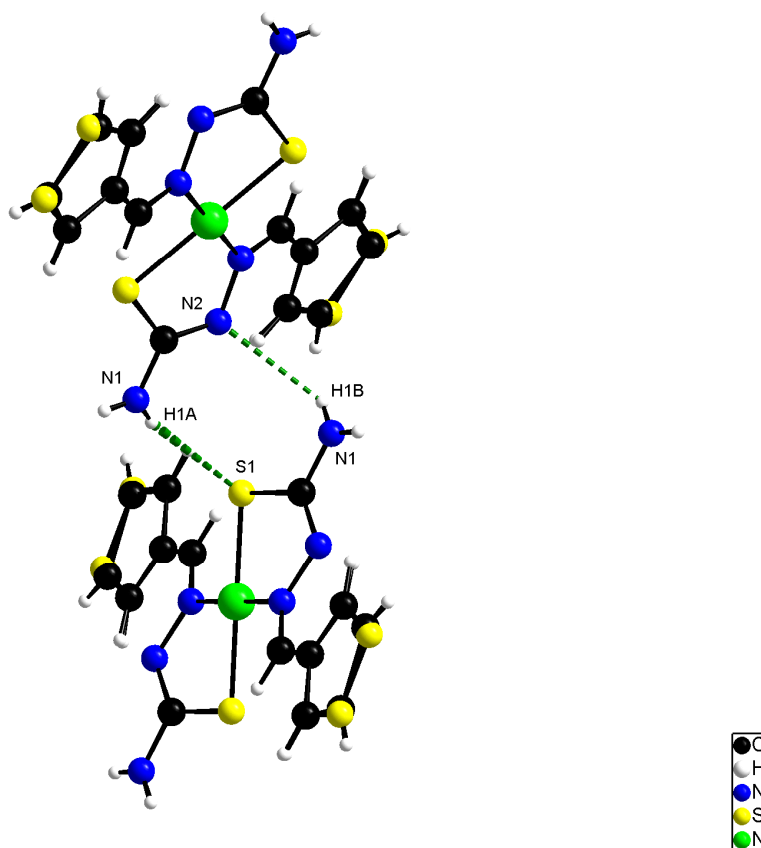


Figure 2-14 : Liaisons hydrogène intermoléculaires dans le complexe $[\text{Ni}(\text{3TTSC})_2]$.

3.2.2. Complexe $[\text{ZnCl}_2(\text{3TTSCH})_2]$

Les données cristallographiques pour le complexe $[\text{ZnCl}_2(\text{3TTSCH})_2]$ et les conditions d'enregistrement et d'affinement sont répertoriées dans le tableau 2-11. Le tableau 2-12 regroupe les distances et les angles interatomiques.

Données cristallographiques et physiques	
Composé	[ZnCl ₂ (3TTSCH) ₂]
Formule brute	C ₁₂ H ₁₄ C ₁₂ ZnN ₆ S ₄
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1
Masse molaire ; g.mol ⁻¹	506,80
a (Å)	7,758(1)
b (Å)	9,793(1)
c (Å)	14,581(2)
α (°)	80,06(2)
β (°)	75,65(2)
γ (°)	72,36(2)
V ; Å ³	1017,0(2)
Z	2
Densité calculée ; g.cm ⁻³	1,655
Dimensions du cristal ; mm	0,62 x 0,46 x 0,15
Coefficient d'absorption (MoKα) ; mm ⁻¹	1,889
Condition d'enregistrement des densités diffractées	
Radiation	MoKα
Limites d'enregistrement en θ ; deg	2,50 à 26,14
Limite des hkl	-9 ≤ h ≤ 9, -12 ≤ k ≤ 12, -17 ≤ l ≤ 17
Conditions pour les affinements structuraux limites	
Nombre de réflexions enregistrées avec I > 2σ(I)	14591
Nombre de variables	283
Schéma de pondération	1/[σ ² (Fo ²)+(0,1020P) ² +0,2621P]
R	0,0495
Rw	0,1400

Tableau 2-11 : Conditions d'enregistrement et résultats des affinements pour [ZnCl₂(3TTSCH)₂].

Distances interatomiques (Å)		Angles interatomiques (°)	
C1-N2	1,314	N2-C1-N1	119,3(4)
C1-N1	1,326	N2-C1-S1	120,9(3)
C1-S1	1,733	N1-C1-S1	119,8(3)
C2-N3	1,281	C1-N2-N3	119,7(3)
N2-N3	1,392	C1-S1-Zn1	103,23
S1-Zn1	2,369	Cl2-Zn1-Cl1	110,9(5)
Cl1-Zn1	2,288	Cl2-Zn1-S1	111,62
Cl2-Zn1	2,274	Cl1-Zn1-S1	108,93
		Cl2-Zn1-S3	107,46
		Cl1-Zn1-S3	110,12
		S1-Zn1-S3	107,75

Tableau 2-12 : Distances et angles interatomiques de [ZnCl₂(3TTSCH)₂].

Le complexe $[\text{ZnCl}_2(3\text{TTSCH})_2]$ cristallise dans un système triclinique avec un groupe d'espace $P-1$ et un nombre de motifs par maille $Z = 2$. La vue en perspective et la numérotation des atomes sont données à la figure 2-15. Le complexe $[\text{ZnCl}_2(3\text{TTSCH})_2]$ présente une géométrie tétraédrique autour du zinc, seul l'atome de soufre du thioamide intervient dans la coordination, les ions halogénures restant présents dans le complexe (Figure 2-16).

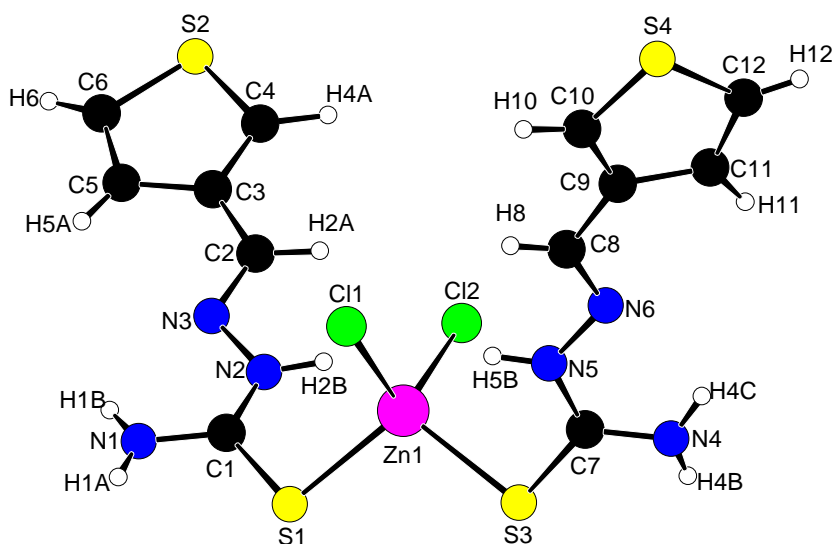


Figure 2-15 : Vue en perspective de $[\text{ZnCl}_2(3\text{TTSCH})_2]$ et numérotation des atomes.

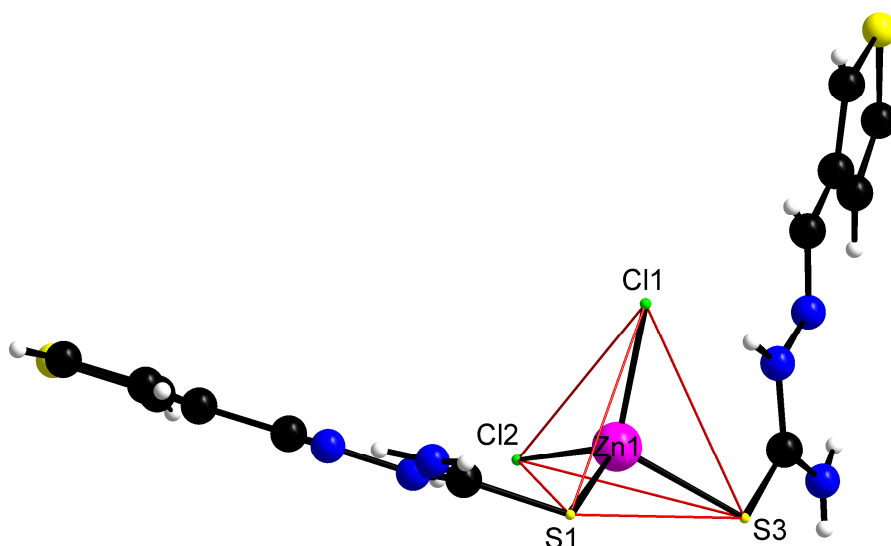


Figure 2-16 : Géométrie autour du zinc dans le complexe $[\text{ZnCl}_2(3\text{TTSCH})_2]$.

Chaque ligand est plan, avec une faible déviation du soufre du thioamide par rapport au plan. Par ailleurs, les deux ligands sont situés dans des plans formant entre eux un angle de $78,22^\circ$ (Figure 2-16).

Les groupements thiosemicarbazone dans ce complexe gardent toujours même configuration que dans le ligand seul et donc l'atome de soufre S1 et celui d'azote de l'imine N3 sont en position *trans* par rapport à la liaison C1–N2.

La longueur de la liaison C2–N3 est de $1,281\text{\AA}$ et celle de N2–N3 $1,392\text{\AA}$. Elles correspondent à une double liaison C=N et une simple liaison N–N respectivement, la longueur de la liaison C1–S1 est de $1,733\text{\AA}$, une longueur intermédiaire entre simple et double liaison (pour mémoire, cette longueur est à $1,687\text{\AA}$ dans le ligand). Cette distance signifie qu'il y a une délocalisation des électrons π entre C1, S1 et Zn^{2+} .

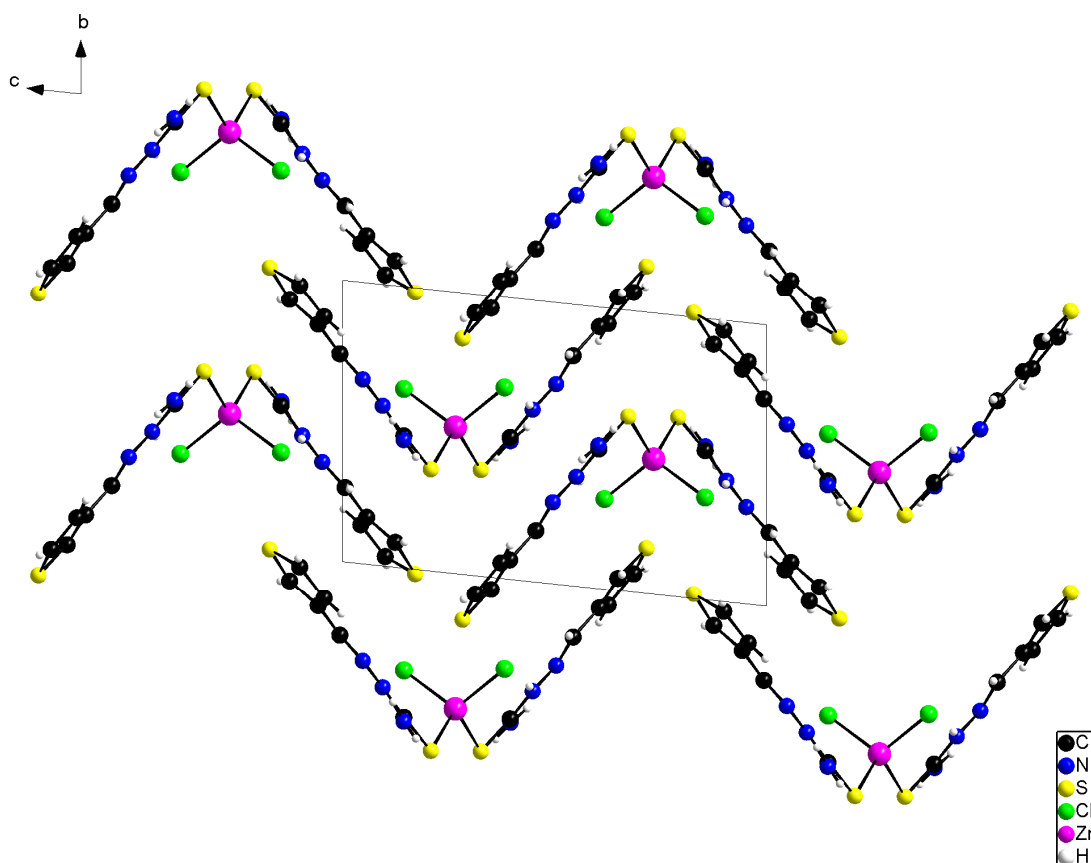


Figure 2-17 : Empilement des molécules dans le cristal de $[\text{ZnCl}_2(3\text{TTSCH})_2]$.

Dans la structure cristalline les molécules s'empilent sous forme de zigzags grâce aux liaisons hydrogène intermoléculaires (Tableau 2-13) entre deux molécules de deux chaînes qui sont parallèles entre elles (Figure 2-17) [15]. Leur stabilité est assurée grâce à 4 liaisons hydrogène : une première série de 2 associe un atome de soufre d'une molécule à un atome d'hydrogène d'une seconde molécule ; une autre série de deux autres liaisons hydrogène impliquent les ions chlorure et un atome d'hydrogène d'une molécule de thiosemicarbazone. Ces liaisons sont représentées sur la figure 2-18.

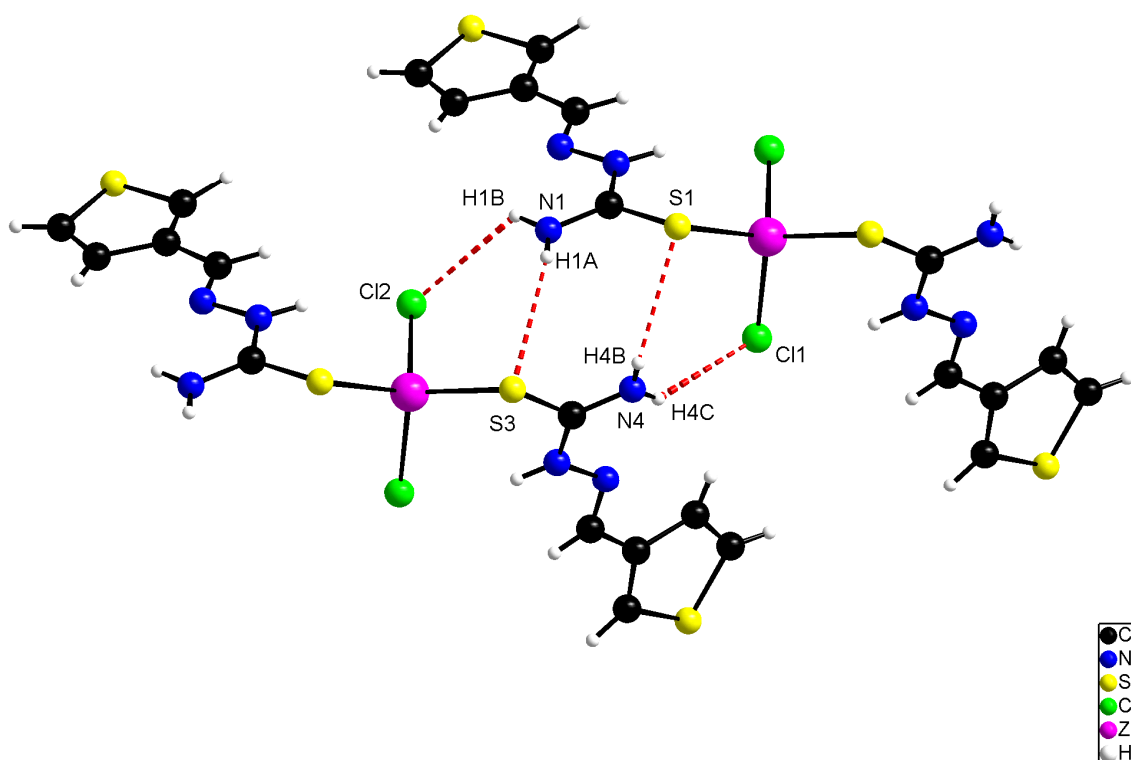


Figure 2-18 : Liaisons hydrogène intermoléculaires pour $[\text{ZnCl}_2(3\text{TTSCH})_2]$.

D-H...A	$d(\text{H}\dots\text{A})$	$d(\text{D}\dots\text{A})$	Angle
N1-H1B...Cl2	2,88	3,40	122,10
N1-H1A...S3	2,78	3,46	144,67
N4-H4B...S1	2,82	3,40	138,66
N4-H4C...Cl1	2,45	3,33	136,15

Tableau 2-13 : Longueurs (\AA) et angles ($^\circ$) des liaisons hydrogène intermoléculaires de $[\text{ZnCl}_2(3\text{TTSCH})_2]$.

3.2.3. Complexe $[\text{CdBr}_2(3\text{TTSCH})_2]$

Les données cristallographiques pour ce complexe $[\text{CdBr}_2(3\text{TTSCH})_2]$ et les conditions d'enregistrement et d'affinement sont répertoriées dans le tableau 2-14 et le tableau 2-15 regroupe les distances et les angles interatomiques.

Données cristallographiques et physiques	
Composé	$[\text{CdBr}_2(3\text{TTSCH})_2]$
Formule brute	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{CdN}_6\text{S}_4$
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	$P-1$
Masse molaire ; g.mol^{-1}	642,75
a (Å)	8,0415(8)
b (Å)	9,776(1)
c (Å)	14,839(2)
α (°)	79,61(1)
β (°)	74,61(1)
γ (°)	71,48(1)
V ; Å ³	1060,6(2)
Z	2
Densité calculée ; g.cm^{-3}	2,013
Dimensions du cristal ; mm	0,54 x 0,15 x 0,15
Coefficient d'absorption ($\text{MoK}\alpha$) ; mm^{-1}	5,200
Condition d'enregistrement des densités diffractées	
Radiation	$\text{MoK}\alpha$
Limites d'enregistrement en θ ; deg	2,21 à 26,01
Limite des hkl	$-9 \leq h \leq 9, -12 \leq k \leq 11, -18 \leq l \leq 18$
Conditions pour les affinements structuraux limites	
Nombre de réflexions enregistrées avec $I > 2\sigma(I)$	10418
Nombre de variables	282
Schéma de pondération	$1/[\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0,0496\text{P})^2 + 0,00000\text{P}]$
R	0,0444
Rw	0,0838

Tableau 2-14 : Conditions d'enregistrement et résultats des affinements de $[\text{CdBr}_2(3\text{TTSCH})_2]$.

Distances interatomiques (Å)		Angles interatomiques (°)	
C1-N1	1,313	N1-C1-N2	118,7(4)
C1-N2	1,319	N1-C1-S1	120,0(4)
C1-S1	1,726	N2-C1-S1	121,3(3)
C2-N3	1,266	C1-N2-N3	118,3(3)
N2-N3	1,398	C2-N3-N2	114,7(4)
S1-Cd1	2,547	C1-S1-Cd1	102,96
Br1-Cd1	2,599	S3-Cd1-S1	111,6(4)
Br2-Cd1	2,582	S3-Cd1-Br2	110,5(3)
		S1-Cd1-Br2	107,69
		S3-Cd1-Br1	108,46

Tableau 2-15 : Distances et angles interatomiques de $[\text{CdBr}_2(3\text{TTSCH})_2]$.

La vue en perspective de la molécule complexe et la numérotation des atomes sont données à la figure 2-19. Le complexe $[\text{CdBr}_2(3\text{TTSCH})_2]$ cristallise dans un système triclinique avec un groupe d'espace $P-1$ et deux motifs par maille, $Z = 2$. Ce complexe présente une structure comparable à celle du complexe $[\text{ZnCl}_2(3\text{TTSCH})_2]$. Pour le complexe $[\text{CdBr}_2(3\text{TTSCH})_2]$, l'angle entre les plans des deux ligands est égal à 79.89° , donc plus grand que dans le cas précédent [16, 17] (Figure 2-20).

Les groupements thiosemicarbazone dans ce complexe gardent toujours même configuration que le ligand seul et ainsi l'atome de soufre S1 et celui d'azote de l'imine N3 sont en position *trans* par rapport à la liaison C1-N2.

Le complexe $[\text{CdBr}_2(3\text{TTSCH})_2]$ présente une géométrie tétraédrique autour de l'ion Cd^{2+} et seul l'atome de soufre du thioamide intervient dans la coordination.

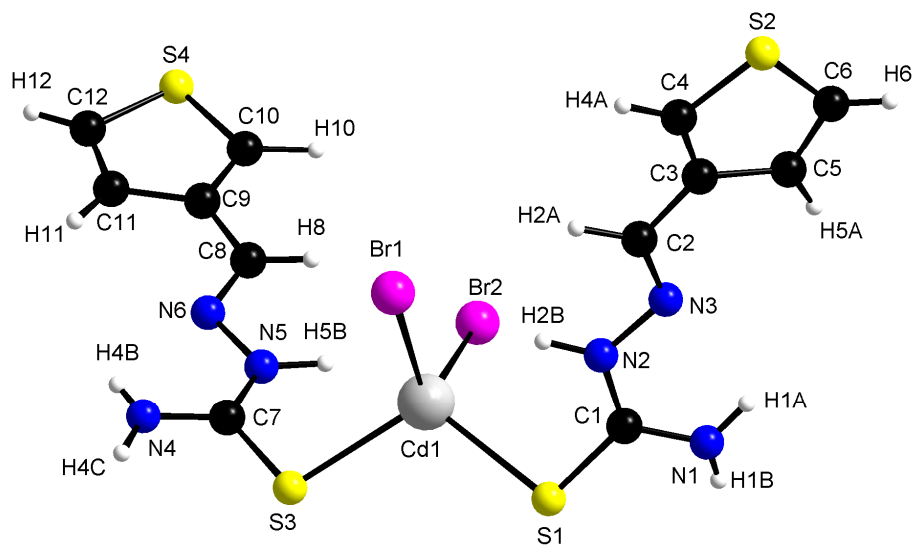


Figure 2-19 : Vue en perspective et numérotation des atomes pour le complexe $[\text{CdBr}_2(3\text{TTSCH})_2]$.

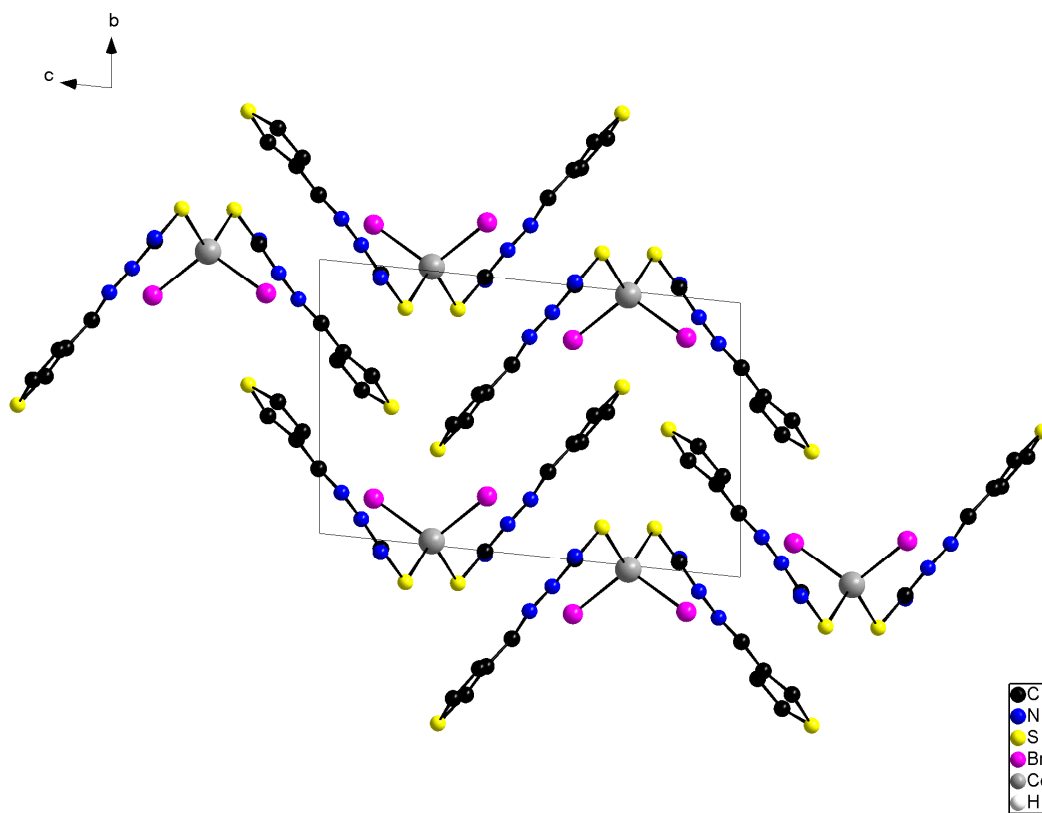


Figure 2-20 : Empilement des molécules dans le cristal de $[\text{CdBr}_2(3\text{TTSCH})_2]$.

Dans la structure cristalline les molécules s'empilent sous forme de zigzags (Figure 2-20) et la cohésion du cristal est assurée par la présence de deux séries de deux liaisons hydrogène intermoléculaires, comme dans le cas du complexe de zinc(II). Leurs caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 2-16 et représentées sur la figure 2-21.

D-H...A	<i>d</i> (H...A)	<i>d</i> (D...A)	Angle
N1-H1A...Br1	2,67	3,45	148,89
N1-H1B...S3	2,82	3,43	144,77
N4-H4B...Br2	2,95	3,55	147,46
N4-H4C...S1	2,73	3,47	139,19

Tableau 2-16 : Longueurs (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène intermoléculaires de $[\text{CdBr}_2(3\text{TTSCH})_2]$.

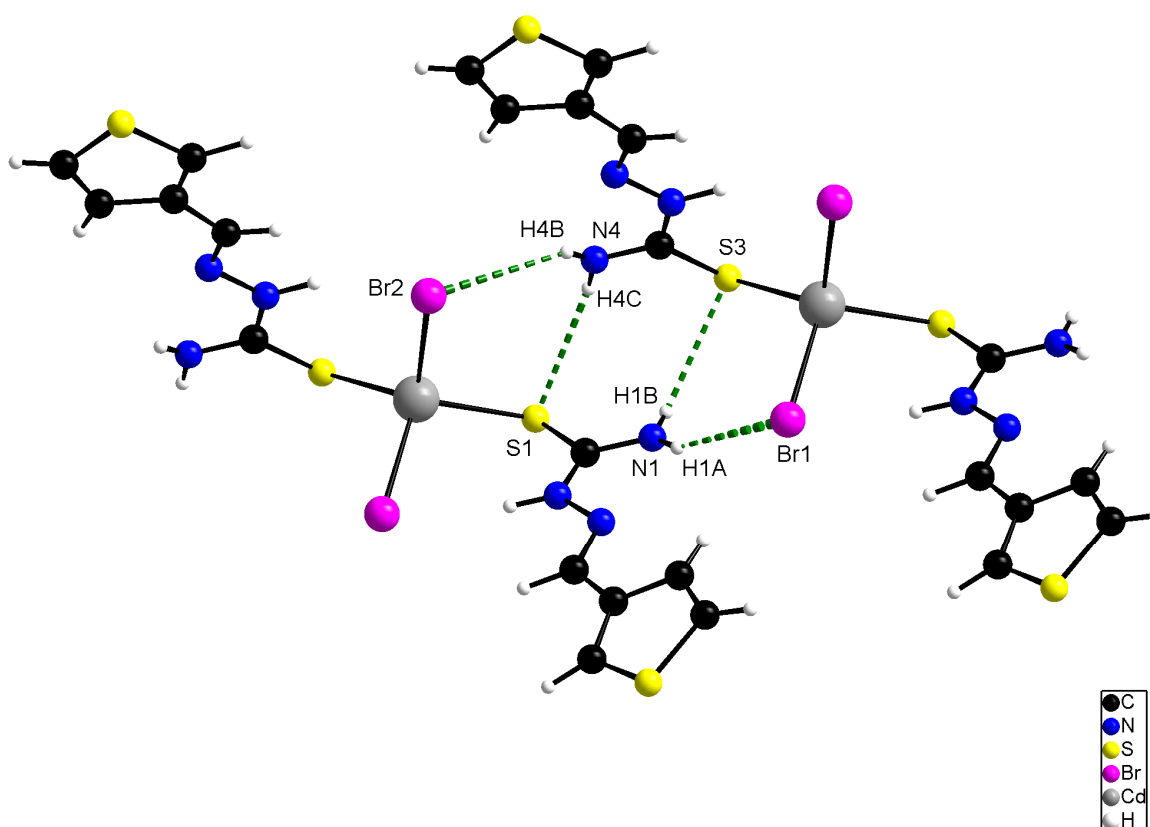


Figure 2- 21 : Liaisons hydrogène intermoléculaires de $[\text{CdBr}_2(3\text{TTSCH})_2]$.

3.2.4. Complexe [Ni(2,3BTSTCH)]Cl

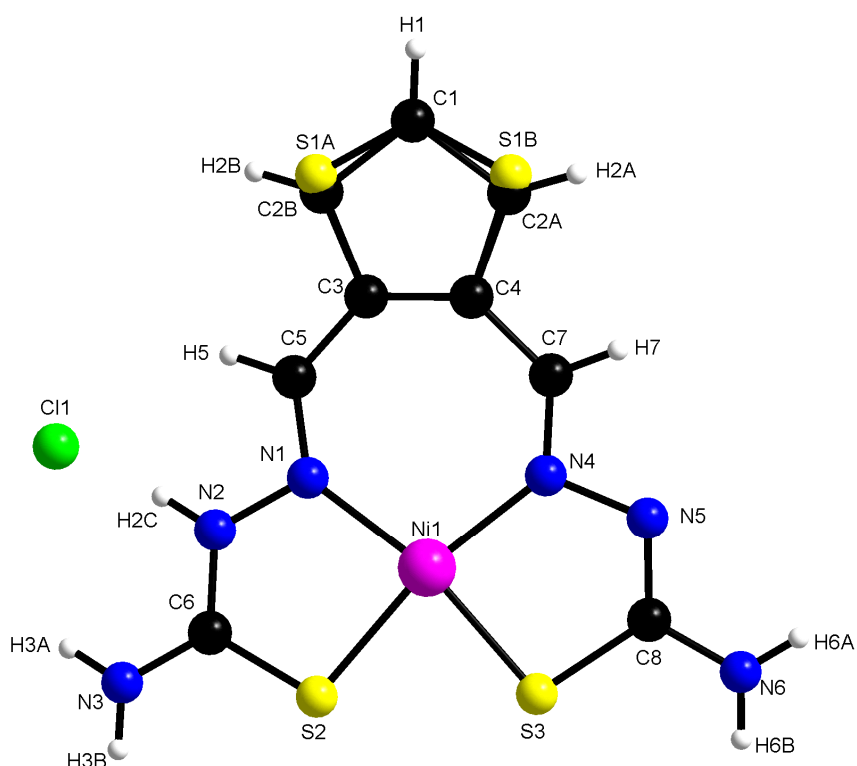
Les données cristallographiques du complexe [Ni(2,3BTSTCH)]Cl et les conditions d'enregistrement et d'affinement sont présentées dans le tableau 2-17. Le tableau 2-18 regroupe les distances et les angles interatomiques.

Données cristallographiques et physiques	
Composé	[Ni(2,3BTSTCH)]Cl
Formule brute	C ₈ H ₉ NiClN ₆ S ₃
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> 1 21/ <i>c</i> 1
Masse molaire ; g.mol ⁻¹	379,55
<i>a</i> (Å)	8,0866(9)
<i>b</i> (Å)	22,252(4)
<i>c</i> (Å)	7,211(1)
α (°)	90
β (°)	95,316(9)
γ (°)	90
<i>V</i> ; Å ³	1292,0(3)
<i>Z</i>	4
Densité calculée ; g.cm ⁻³	1,951
Dimensions du cristal ; mm	0,25 x 0,19 x 0,03
Coefficient d'absorption (MoK α) ; mm ⁻¹	2,186
Condition d'enregistrement des densités diffractées	
Radiation	MoK α
Limites d'enregistrement en θ ; deg	4,38 à 29,03
Limite des <i>hkl</i>	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -27 ≤ <i>k</i> ≤ 30, -9 ≤ <i>l</i> ≤ 9
Conditions pour les affinements structuraux limites	
Nombre de réflexions enregistrées avec <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	20714
Nombre de variables	191
Schéma de pondération	1/[σ^2 (<i>F_o</i> ²)+(0,0496 <i>P</i>) ² +0,00000 <i>P</i>]
<i>R</i>	0,0365
<i>R_w</i>	0,0644

Tableau 2-17 : Conditions d'enregistrement et résultats des affinements de [Ni(2,3BTSTCH)]Cl.

La vue en perspective de la molécule du complexe et la numérotation des atomes sont donnés à la figure 2-22. Le complexe [Ni(2,3BTSTCH)]Cl cristallise dans un système monoclinique avec un groupe d'espace *P* 1 21/*c* 1 contenant quatre molécules par maille.

Distances interatomiques (Å)		Angles interatomiques (°)	
C5-N1	1,305	N3-C6-N2	119,3(3)
C6-N3	1,321	N3-C6-S2	122,1(2)
C6-N2	1,331	N2-C6-S2	118,5(2)
C6-S2	1,706	N5-C8-N6	120,4(3)
C7-N4	1,296	N5-C8-S3	122,6(2)
C8-N5	1,309	N6-C8-S3	117,0(2)
C8-N6	1,345	C6-N2-N1	119,3(2)
C8-S3	1,730	C7-N4-N5	109,4(2)
N1-N2	1,398	C8-N5-N4	113,5(2)
N1-Ni1	1,941	N4-Ni1-N1	105,1(1)
N4-N5	1,413	N4-Ni1-S3	87,07
N4-Ni1	1,934	N1-Ni1-S3	163,2(7)
S2-Ni1	2,169	N4-Ni1-S2	166,1(7)
S3-Ni1	2,138	N1-Ni1-S2	87,38
C3-S1A	1,700	S3-Ni1-S2	82,03

Tableau 2-18 : Distances et angles interatomiques de [Ni(2,3BTSTCH)]Cl.**Figure 2-22** : Vue en perspective et numérotation des atomes pour le complexe [Ni(2,3BTSTCH)]Cl.

La structure cristalline du complexe est constituée de deux ions : le premier est la partie complexe, de géométrie plan-carré déformée avec une charge positive, le deuxième est un ion chlorure. Ces deux motifs sont liés entre eux grâce à une liaison hydrogène (H2C...Cl1) relativement forte. La structure cristalline subit un désordre au niveau du cycle thiophénique, avec un taux d'occupation de 0,515 pour S1A, C2A, H2A contre 0,485 pour S1B, C2B, H2B.

La coordination est effectuée à travers les atomes d'azote (imine) N1 et N4 et les atomes de soufre d'un groupement thiosemicarbazone sous forme thione (S2) et de l'autre groupement sous la forme thiolate (S3). La géométrie plan-carré est légèrement déformée en raison des différences de longueur des liaisons de coordination liées aux deux modes de coordination des deux groupements thiosemicarbazones. L'ion nickel(II), les atomes N1, N4 et S3 sont coplanaires, seul l'atome de soufre S2 est situé légèrement en dehors de ce plan.

Le ligand dans ce complexe est pratiquement plan, comme le montre la figure 2-23 et les déviations les plus importantes à ce plan sont observées pour les atomes C1, C6, S2 avec des déviations de 0,4, 0,4 et 0,9 Å respectivement.

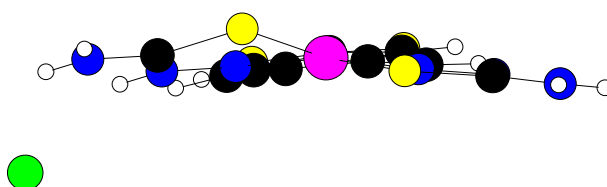


Figure 2-23 : Plan de la molécule de [Ni(2,3BTSTCH)]Cl.

Contrairement à ce qui est observé pour le ligand, les atomes de soufre S2 (thione) et d'azote N1 de l'imine sont en position *cis* par rapport à la liaison C6-N2 et les atomes S3 (thiolate) et N4 sont également en position *cis* par rapport à la liaison C8-N5. Donc la configuration dans les deux groupements thiosemicarbazone de ligand est passée de *trans* à *cis* au cours de la complexation.

Les longueurs des liaisons C7-N4, C8-N5 sont égales à 1,296 et 1,309 Å respectivement, elles correspondent à une double liaison ; la longueur des liaisons C8-S3

est 1,730 Å correspond à une simple liaison, donc ce groupement thiosemicarbazone est déprotonné au cours de la complexation et il est sous forme thiol [18], cela explique la charge (+ 1) de la partie complexe de cette structure. En revanche, les longueurs des liaisons C5-N1, C6-S2 sont égales à 1,305 et 1,706 Å et correspondent à des doubles liaisons, donc le deuxième groupement thiosemicarbazone n'est pas déprotonné et il est sous forme thione. Un seul groupement thiosemicarbazone du ligand est déprotonné dans ce complexe. A notre connaissance, ce mode asymétrique de coordination n'a jamais été décrit pour des complexes de bis(thiosemicarbazones).

Dans le réseau, les molécules s'assemblent en couches suivant des plans parallèles entre eux. Chaque couche est formée de deux plans de molécules proches les unes des autres. Les distances entre les couches sont plus grandes que les distances entre les plans d'une même couche (Figure 2-24).

L'empilement et la cohésion du cristal sont assurés par la présence de liaisons hydrogène intermoléculaires dont les caractéristiques sont données dans le tableau 2-19 et qui sont représentées sur la figure 2-25

D-H...A	<i>d</i> (H...A)	<i>d</i> (D...A)	Angle
N2-H2C...Cl1	2,26	3,04	151,52
N3-H3A...Cl1	2,52	3,28	147,11
N6-H6A...Cl1	2,47	3,22	146,70
N6-H6B...Cl1	2,51	3,25	144,47
N6-H6A...N3	2,93	3,62	138,18
N3-H3B...N5	2,27	3,09	160,93
N3-H3B...N6	3,10	3,62	121,10

Tableau 2-19 : Longueurs (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène intermoléculaires de [Ni(2,3BTSTCH)]Cl.

Les ions chlorure jouent un rôle important dans la cohésion du cristal grâce aux liaisons hydrogène qu'ils forment entre les couches des molécules comme le montre la figure 2-25 (a). Aucune autre liaison hydrogène n'intervient entre ces couches de molécules de cations complexes. Les autres liaisons hydrogène (Tableau 2-19) permettent de stabiliser les molécules cationiques au sein d'une même couche (Figure 2-25 (b)).

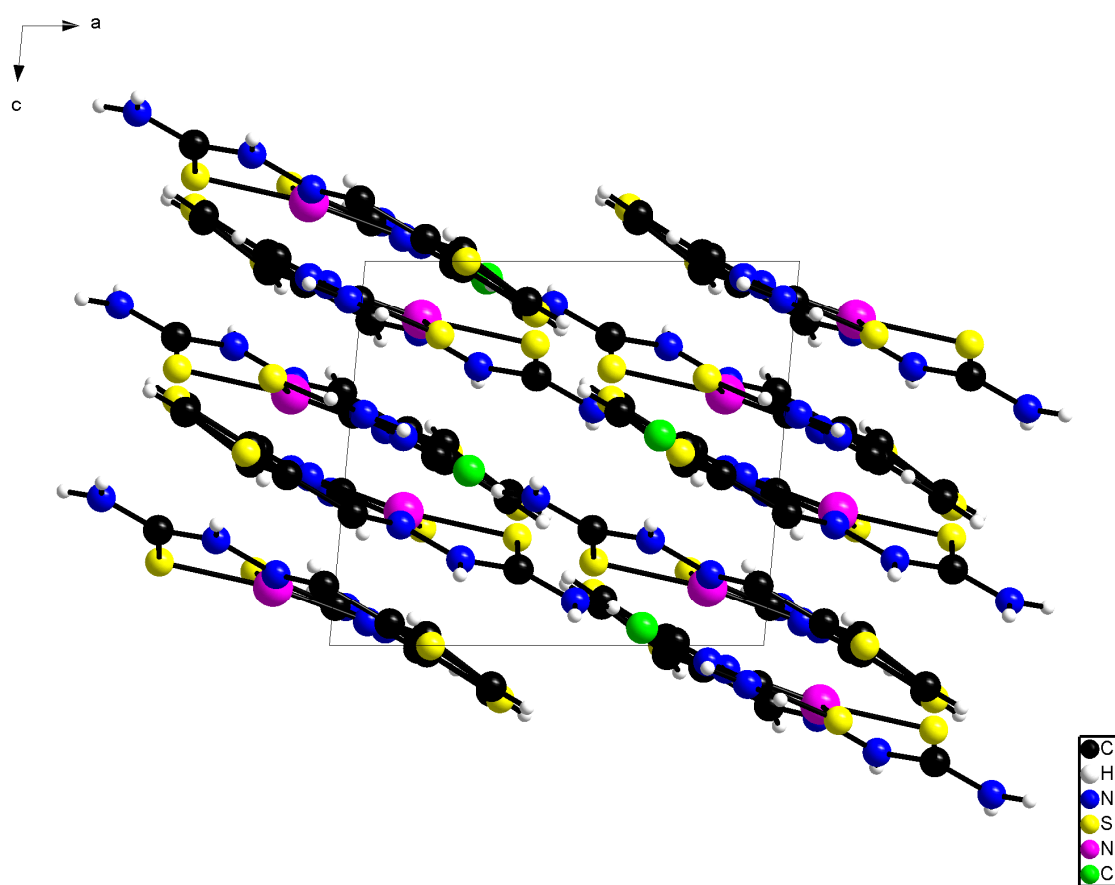


Figure 2-24 : Empilement des molécules dans la structure cristalline de $[\text{Ni}(2,3\text{BTSTCH})]\text{Cl}$.

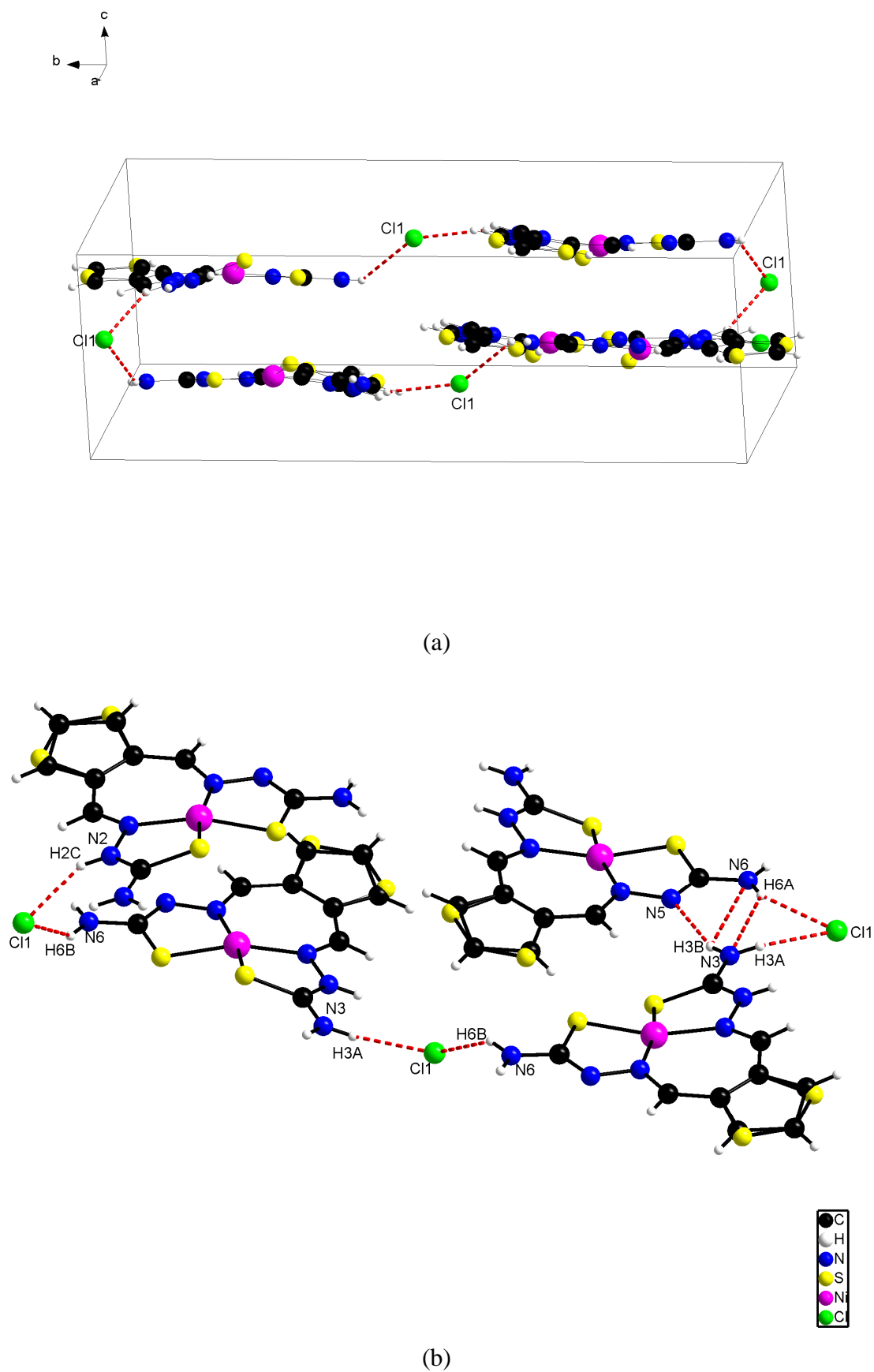
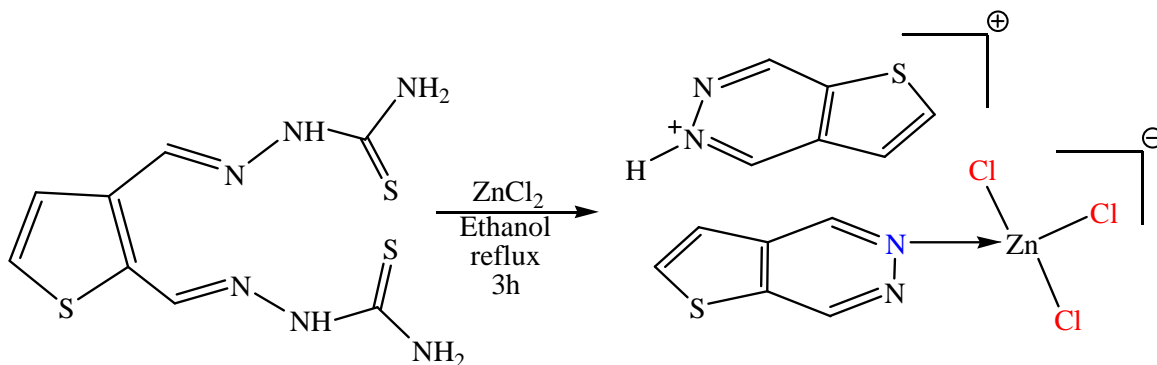


Figure 2-25 : Liaisons hydrogène intermoléculaires de $[\text{Ni}(2,3\text{BTSTCH})]\text{Cl}$.

3.3. Cas particulier du complexe $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{S}][\text{ZnCl}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S})]$

Comme nous l'avons évoqué dans la description de la synthèse des complexes, la réaction de la 2,3BTSTCH₂ avec le chlorure de zinc anhydre ne conduit pas au complexe décrit ci-dessus, mais à une nouvelle espèce de formule : $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{S}]^+[\text{ZnCl}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S})]^-$. Ce complexe est obtenu après une réaction d'élimination puis de cyclisation au niveau des groupements fonctionnels thiosemicarbazone.



Cette réaction a été réalisée par addition d'une solution éthanolique de ZnCl_2 anhydre (0,5 g ; 3,5 mmol, 10 mL) à une solution éthanolique de 2,3BTSTCH₂ (1 g ; 3,5 mmol, 20 mL). Le mélange est maintenu sous reflux de l'éthanol pendant trois heures, après refroidissement à température ambiante, le complexe précipite. Il est ensuite isolé par filtration. Des cristaux blancs ont été obtenus après recristallisation dans l'éthanol.

Comme cette réaction ne se produit pas avec le chlorure de zinc hydraté où nous observons une réaction de complexation « classique » par substitution de ligand, nous en déduisons que les ions Zn^{2+} du chlorure anhydre jouent un rôle catalytique en intervenant comme acides de Lewis.

Etude cristallographique

Les données cristallographiques du complexe $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{S}][\text{ZnCl}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S})]$ ainsi que les conditions d'enregistrement et d'affinement sont répertoriées dans le tableau 2-20. Le tableau 2-21 regroupe les distances et les angles interatomiques.

Données cristallographiques et physiques	
Composé	[C ₆ H ₅ N ₂ S][ZnCl ₃ (C ₆ H ₄ N ₂ S)]
Formule brute	C ₁₂ H ₉ Cl ₃ N ₄ S ₂ Zn
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1
Masse molaire ; g.mol ⁻¹	445,07
A (Å)	6,8890(6)
B (Å)	7,5484(8)
C (Å)	7,9999(8)
α (°)	84,612(6)
β (°)	80,567(8)
γ (°)	82,147(9)
V : Å ³	405,44(7)
Z	1
Densité calculée ; g.cm ⁻³	1,823
Dimensions du cristal ; mm	0,37 x 0,37 x 0,1
Coefficient d'absorption (MoKα) ; mm ⁻¹	2,264
Condition d'enregistrement des densités diffractées	
Radiation	MoKα
Limites d'enregistrement en θ ; deg	3,82 à 30,08
Limite des hkl	-9 ≤ h ≤ 9, -10 ≤ k ≤ 10, -11 ≤ l ≤ 11
Conditions pour les affinements structuraux limites	
Nombre de réflexions enregistrées avec I > 2σ(I)	4457
Nombre de variables	236
Schéma de pondération	1/[σ ² (Fo ²)+(0,0496P) ² +0,00000P]
R	0,0293
Rw	0,0738

Tableau 2-20 : Conditions d'enregistrement et résultats des affinements de [C₆H₅N₂S][ZnCl₃(C₆H₄N₂S)].

Distances interatomiques (Å)		Angles interatomiques (°)	
C5-N2	1,316	N2-C5-C4	122,1(3)
C6-N1	1,316	N1-C6-C3	121,3(3)
C11-N3	1,312	N3-C11-C10	121,6(4)
C12-N4	1,326	N4-C12-C9	118,2(3)
N1-N2	1,359	C6-N1-N2	122,40
N1-Zn1	2,048	C6-N1-Zn1	123,4(2)
N3-N4	1,323	N2-N1-Zn1	114,1(2)
Cl1-Zn1	2,246	C5-N2-N1	118,3(3)
Cl2-Zn1	2,252	C11-N3-N4	117,1(3)
Cl3-Zn1	2,240	N3-N4-C12	126,8(3)
C1-S1	1,700	N1-Zn1-Cl3	105,22
C4-S1	1,722	N1-Zn1-Cl1	113,5(9)
C7-S2	1,681	Cl3-Zn1-Cl1	107,53
C10-S2	1,698	N1-Zn1-Cl2	102,54
		Cl3-Zn1-Cl2	114,80
		Cl1-Zn1-Cl2	113,08

Tableau 2-21 : Distances et angles interatomiques de $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{S}][\text{ZnCl}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S})]$.

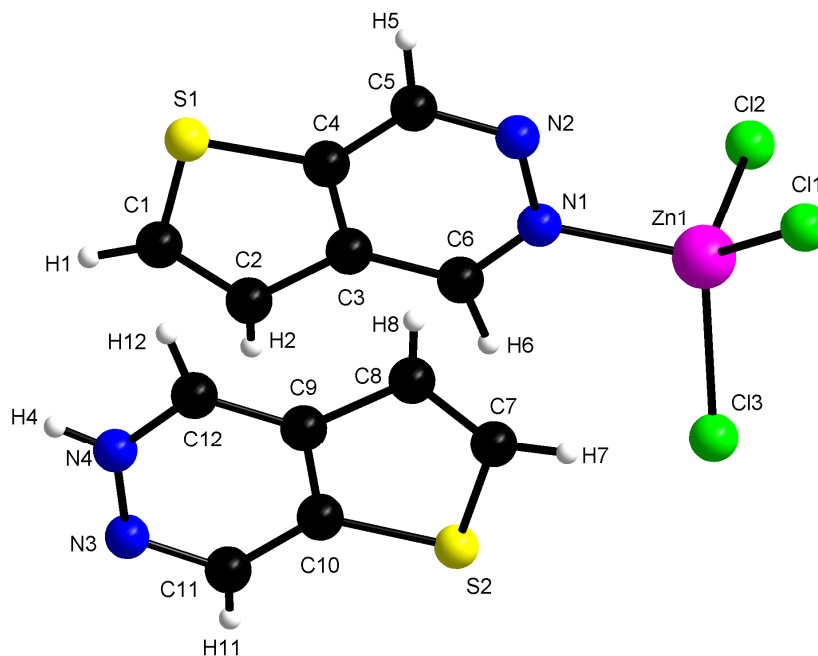


Figure 2-26 : Vue en perspective et numérotation des atomes pour le complexe $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{S}][\text{ZnCl}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S})]$.

Description des molécules

Le complexe $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{S}][\text{ZnCl}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S})]$ cristallise dans un système triclinique avec un groupe d'espace $P-1$ et un motif par maille ($Z = 1$). La structure du complexe $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{S}][\text{ZnCl}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S})]$ est constituée de deux parties, la première partie anionique $[\text{ZnCl}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S})]^-$ contient le ligand lié par liaison de coordination à l'anion $(\text{ZnCl}_3)^-$ et la deuxième partie est constituée du cation $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{S}]^+$, c'est-à-dire une molécule de thiéno-[2,3-*d*] pyridazine protonnée au niveau d'un atome d'azote (Figure 2- 26).

Dans ce complexe la coordination est effectuée entre la thiéno-[2,3-*d*] pyridazine et l'ion Zn^{2+} à travers un des atomes d'azote pyridazinique. Les deux molécules organiques sont quasiment planes, sans déviation notable (moins de 0,01 Å). Autour de l'ion Zn^{2+} , le complexe présente une géométrie tétraédrique très légèrement déformée. Les angles entre les liaisons sont ainsi compris entre 102,5 et 114,8°. Les charges négatives des ions chlorures se repoussent et les angles correspondants ont les valeurs les plus élevées.

Description du réseau cristallin

Dans la structure cristalline les molécules s'empilent dans des plans parallèles, seuls les ions chlorures des anions ZnCl_3^- sont en dehors de ces plans (Figure 2- 27a). La cohésion du cristal est assurée par la présence de deux liaisons hydrogène intermoléculaires entre C2-H2 et N2 (2,89Å , 133,66°) et entre C8-H8 et N3 (2,70Å , 138,26°), et également par l'interaction $\pi - \pi$ entre les noyaux aromatiques de deux motifs du complexe (Figure 2- 27b) [19, 20].

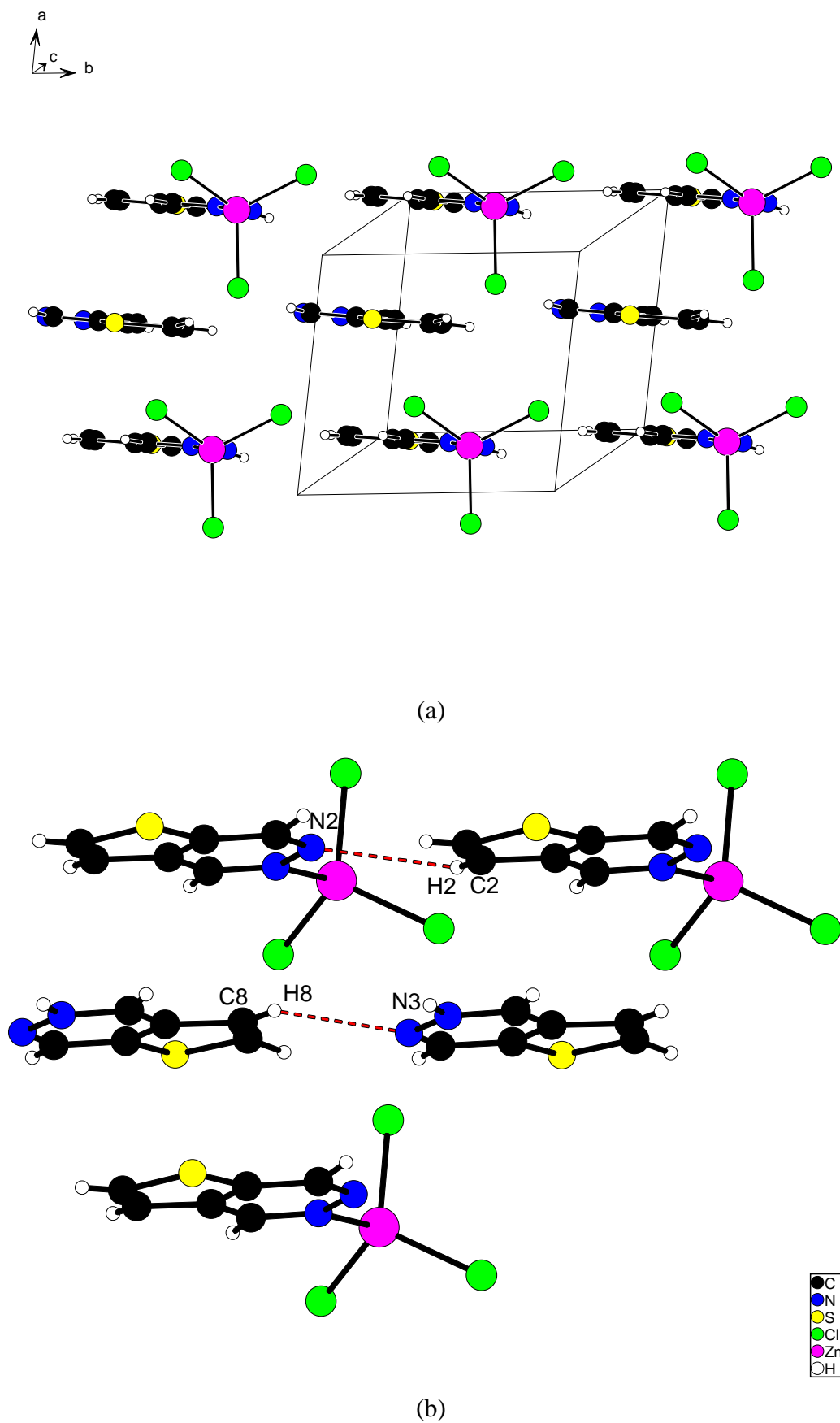


Figure 2- 27 : Empilement des molécules (a) et liaisons hydrogène (b) dans le complexe $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{S}][\text{ZnCl}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S})]$.

Le spectre infra rouge du complexe montre la bande $\nu(\text{NH})$ à 3182 cm^{-1} . Par ailleurs, nous observons à 426 cm^{-1} la bande de vibration de valence Zn-N. Les autres bandes les plus importantes sont à : 1548, 1447, 1290, 1128, 983, 845, 786, 724 et la dernière à 587 cm^{-1} .

L'analyse des données de RMN ^1H pour ce complexe (diméthylsulfoxyde D_6) montre quatre pics seulement : à 7,86 et 8,50 ppm correspondant aux protons du cycle thiophénique, à 9,84 et 10,06 ppm présentent les protons du cycle de pyridazine. En revanche, le signal du proton H4 n'est pas apparu dans le spectre car il s'échange facilement avec les deutériums du solvant.

4. DETERMINATION DE LA STRUCTURE DES AUTRES COMPLEXES

Nous cherchons à préciser quelques éléments structuraux afin de pouvoir faire des propositions structurales pour tous les composés qui n'ont pas donné de monocristaux, en utilisant les données obtenues par les techniques spectroscopiques telles que l'étude des spectres infrarouges et l'étude de la résonance magnétique nucléaire du proton RMN ^1H . La résolution des structures cristallines nous a permis de déterminer les atomes coordinateurs pour les complexes correspondants (Tableau 2-22).

Complexe	Ligand	Atomes coordinateurs
$[\text{Ni}(\text{3TTSC})_2]$	Bidenté	S (thiol déprotonné) et N (imine)
$[\text{ZnCl}_2(\text{3TTSCH})_2]$	Monodenté	S (thione)
$[\text{CdBr}_2(\text{3TTSCH})_2]$	Monodenté	S (thione)
$[\text{Ni}(\text{2,3BTSTCH})]\text{Cl}$	Tétradenté	1 S (thiol déprotonné), 1 S (thione) et 2 N (imine)
Cas particulier de $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{S}][\text{ZnCl}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S})]$	Monodenté	1 N (pyridazine)

Tableau 2-22 : Résumé des structures cristallines.

4.1. Complexes de la 3TTSCH

4.1.1. Étude des spectres dans l'infrarouge et l'infrarouge lointain

L'engagement d'une molécule organique comme ligand dans un complexe métallique s'accompagne de modifications de son spectre infrarouge. Ces modifications sont représentées par :

- Des déplacements de bandes
- L'apparition de nouvelles bandes
- La disparition de quelques bandes
- La multiplication de certaines bandes

Le tableau 2-23 regroupe les valeurs des nombres d'onde des principales vibrations pour le ligand 3TTSCH et ses complexes, dans le domaine de l'infrarouge et l'infrarouge lointain.

La bande $\nu(\text{S-H})$ située généralement autour de 2570 cm^{-1} est absente du spectre IR du ligand. En revanche, la bande $\nu(\text{NH})$ est présente à 3149 cm^{-1} . Donc à l'état solide le ligand est sous forme thione. Celle-ci est confirmée par la présence de la bande de vibration de valence de la double liaison carbone – soufre à 1165 et 786 cm^{-1} [21, 22].

Composé	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{S})$	Resp. cycle	$\nu(\text{N}-\text{N})$	$\nu(\text{M}-\text{N})$	$\nu(\text{M}-\text{S})$	$\nu(\text{M}-\text{X})$
3TTSCH	3408	3149	1603	1165 786	831	944	-	-	-
$[\text{Co}(\text{3TTSC})_2]$	3406	-	1603	1164 783	833	944	420	380	-
$[\text{Ni}(\text{3TTSC})_2]$	3372	-	1608	1163 780	830	945	440	392	-
$[\text{CuCl}(\text{3TTSC})_2]$	3408	-	1600	1167 780	835	947	430	385	249
$[\text{CuBr}(\text{3TTSC})_2]$	3378	-	1600	1166 784	830	949	422	382	245
$[\text{CuBr}_2(\text{3TTSCH})]$	3403	3138	1600	1166 783	831	946	420	395	247
$[\text{ZnCl}_2(\text{3TTSCH})_2]$	3405	3157	1600	1169 787	836	950	-	372	275
$[\text{CdCl}_2(\text{3TTSCH})]$	3434	3198	1591	1172 779	834	944	430	364	244
$[\text{CdBr}_2(\text{3TTSCH})]$	3395	3167	1598	1161 787	872	946	433	373	272
$[\text{CdBr}_2(\text{3TTSCH})_2]$	3396	3168	1598	1161 787	833	946	-	373	272

Tableau 2-23 : Principales bandes dans l'IR et IR lointain de 3TTSCH et de ses complexes (cm^{-1}).

Dans le cas des spectres des complexes de nickel et de cobalt la bande $\nu(\text{NH})$ disparaît et deux nouvelles bandes apparaissent correspondant aux vibrations $\nu(\text{M-N})$ et $\nu(\text{M-S})$. En se fondant sur la structure cristalline du complexe de nickel, nous en déduisons que le complexe de cobalt $[\text{Co}(\text{3TTSC})_2]$ présente la même structure : le ligand est sous forme thiol déprotonnée, il n'y a pas d'halogénures dans la structure et la coordination s'effectue à l'aide des atomes de soufre et d'azote de l'imine.

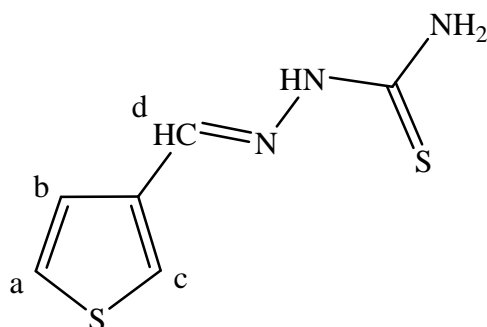
Pour les complexes $[\text{CuCl}(\text{3TTSC})]_2$ et $[\text{CuBr}(\text{3TTSC})]_2$, la bande $\nu(\text{NH})$ est absente et trois nouvelles bandes apparaissent correspondant à $\nu(\text{M-N})$, $\nu(\text{M-S})$ et $\nu(\text{M-X})$ respectivement. Leur présence indique que la coordination est effectuée grâce à l'atome de soufre du groupement thiol déprotoné et de l'azote de l'imine d'une part que, d'autre part, et la liaison halogène métal est présente.

Les bandes $\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{M-N})$, $\nu(\text{M-S})$, $\nu(\text{M-X})$ sont présentes dans les spectres des complexes de cuivre : $[\text{CuBr}_2(\text{3TTSCH})]$ et de cadmium $[\text{CdCl}_2(\text{3TTSCH})]$ et $[\text{CdBr}_2(\text{3TTSCH})]$. Nous pouvons en déduire que dans ces complexes, le ligand est sous forme thione et que la coordination est effectuée uniquement par l'intermédiaire de l'atome de soufre du groupement thione [23].

Enfin pour les complexes $[\text{ZnCl}_2(\text{3TTSCH})_2]$, $[\text{CdBr}_2(\text{3TTSCH})_2]$, seul l'atome de soufre (thione) participe à la coordination : par la présence de la bande $\nu(\text{M-S})$.

4.1.2. Étude des spectres de RMN du proton

Les spectres de RMN ^1H nous permettent de compléter la détermination de la structure du ligand et de ses complexes avec le Zn(II) et Cd(II) qui sont diamagnétiques. La complexation modifie le spectre de RMN ^1H du ligand par le déplacement des certains signaux ou par la disparition d'un signal lié s'il y a déprotonation du ligand sous la forme thiol. Les données des spectres de RMN ^1H du ligand et de ses complexes avec le Zn(II) et le Cd(II) (diméthylsulfoxyde D_6) sont rassemblées dans le tableau 2-24.



Composé	δH_a (d)	δH_b (q)	δH_c (d)	δH_d (s)	δH_{NH} (s)	δH_{NH_2} (s)
3TTSCH	7,86	7,56	7,68	8,04	11,36	7,89 8.14
[ZnCl ₂ (3TTSCH) ₂]	7,87	7,54	7,67	8,04	11,33	7,90 8.16
[CdCl ₂ (3TTSCH)]	7,89	7,55	7,69	8,05	11,35	7,92 8.19
[CdBr ₂ (3TTSCH)]	7,88	7,58	7,71	8,07	11,40	7,91 8.18
[CdBr ₂ (3TTSCH) ₂]	7,87	7,57	7,70	8,06	11,42	7,90 8.17

Tableau 2-24 : Déplacements chimiques (ppm) pour 3TTSCH et ses complexes avec le zinc et le cadmium.

Les données spectrales RMN 1H pour le ligand et les complexes de Zn(II) et Cd(II) montrent que le ligand est sous forme thione et il n'est pas déprotonné dans les complexes. En effet, les mêmes signaux avec la même multiplicité sont observés dans les spectres du ligand et de ses complexes. Nous constatons que les déplacements chimiques ne varient que légèrement entre le ligand et ses complexes.

4.1.3. Analyse thermique : DSC

La thiosemicarbazone du thiophène-3-carboxaldéhyde montre dans son thermogramme (Figure 2-28) un endotherme de fusion à 165 °C. Celui-ci est suivi de pics exothermiques larges, peu intenses, vers 250 °C liés à sa décomposition.

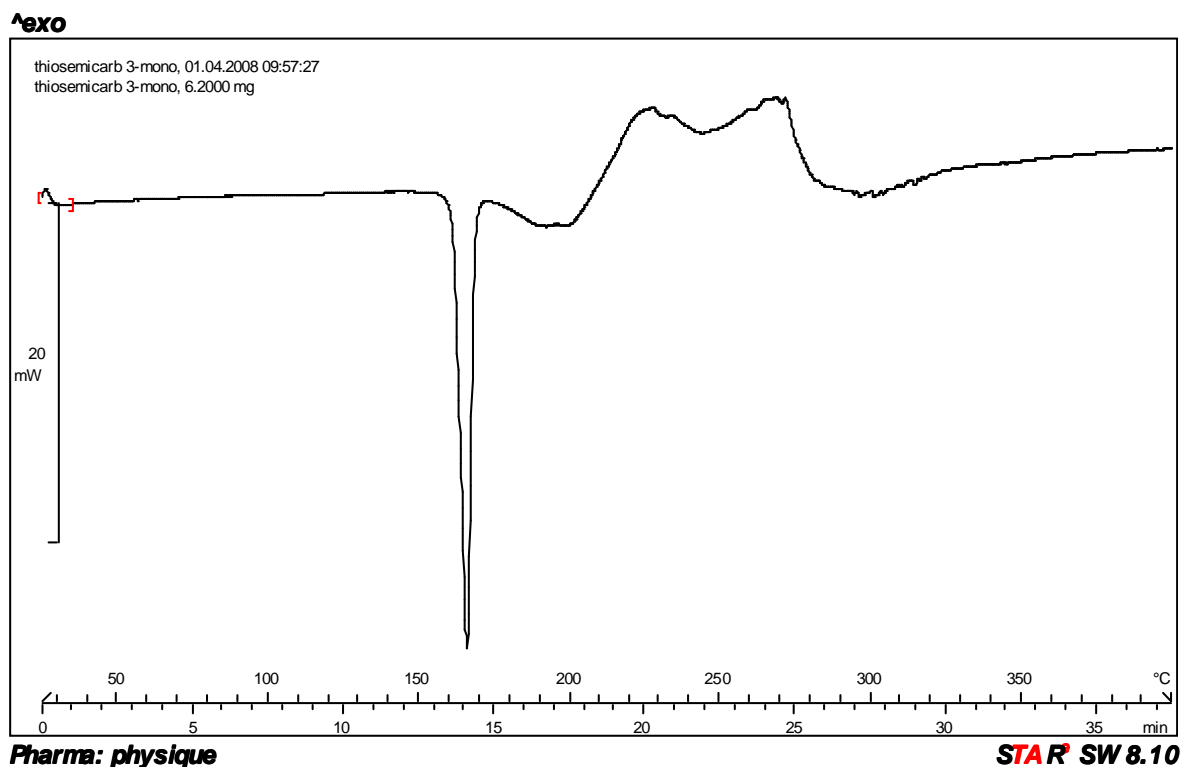


Figure 2-28 : Courbe de DSC pour le ligand 3TTSCH.

Le complexe $[\text{Co}(\text{3TTSC})_2]$ ne présente qu'un pic exothermique fin de cristallisation à 207 °C, suivi immédiatement d'un premier pic large de décomposition.

Le chlorure et le bromure de nickel conduisent au même composé : $[\text{Ni}(\text{3TTSC})_2]$. Le pic de fusion à 240 °C est suivi de plusieurs pics exothermiques très proches attribués à un début de décomposition.

Le complexe $[\text{CuCl}(\text{3TTSC})]_2$ présente un polymorphisme qui se traduit par trois épisodes successifs de fusion – cristallisation, les deux premiers donnant lieu à des pics relativement fins et le troisième plus large. Les fusions sont observées à 185, 219 et 339 °C et les cristallisations à 190, 238 et 350 °C. Un long pic exothermique de décomposition commence vers 370 °C. Pour le complexe $[\text{CuBr}(\text{3TTSC})]_2$, l'endotherme de fusion est situé à 224 °C, le pic exothermique de cristallisation qui le suit est à 243 °C. La fusion de ce polymorphe se traduit par un pic endothermique relativement large à 355 °C. La décomposition commence à se produire immédiatement après ce pic. Enfin, dans le cas de $[\text{CuBr}_2(\text{3TTSCH})]$, nous remarquons un début de pic endothermique de fusion à partir de 195 °C environ suivi par un pic très intense de cristallisation à 238 °C. À partir de 350 °C environ, commence la décomposition du complexe.

Le composé $[\text{ZnCl}_2(3\text{TTSCH})_2]$ présente un pic de fusion à 198 °C suivi par de nombreux petits pics exothermiques de décomposition à partir de 210 °C.

Enfin, le complexe $[\text{CdCl}_2(3\text{TTSCH})]$ montre un pic de fusion à 267 °C suivi immédiatement par un pic de cristallisation à 271 °C, puis il commence à se décomposer à partir de 380 °C. Le complexe $[\text{CdBr}_2(3\text{TTSCH})]$ présente deux pics endothermiques très proches à 170 et 172 °C attribuables à la fusion de deux polymorphes. Enfin, dans le cas de $[\text{CdBr}_2(3\text{TTSCH})_2]$, on remarque un pic net de fusion à 211 °C, la décomposition commence à se produire à partir de 230 °C avec de nombreux petits pics.

4.1.4. Propositions de structures.

À partir des diverses données discutées ci-dessus, nous proposons les structures suivantes.

4.1.4.1. Structure de $[\text{Co}(3\text{TTSC})_2]$

Les analyses élémentaires montrent une bonne concordance entre les valeurs calculées et celles correspondant à la structure proposée.

Dans le spectre de RPE de ce complexe (Figure 2-29), la valeur obtenue pour $\chi T_{300\text{K}}$ ($0.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) correspond à un ion Co^{2+} à bas spin. Le moment magnétique est 2,13 M.B. Cette valeur est inférieure à celle du Co(II) tétraédrique régulier et est typique d'un Co(II) tétraédrique fortement déformé, déformation qui peut aller dans certains cas jusqu'à la géométrie plan-carré. Le spectre de RPE à température ambiante est silencieux et correspond bien à un ion cobalt(II) [24, 25]. Dans ce complexe, l'ion cobalt(II) se trouve donc dans un environnement tétraédrique déformé, proche du plan-carré, comme dans le cas du complexe de nickel correspondant.

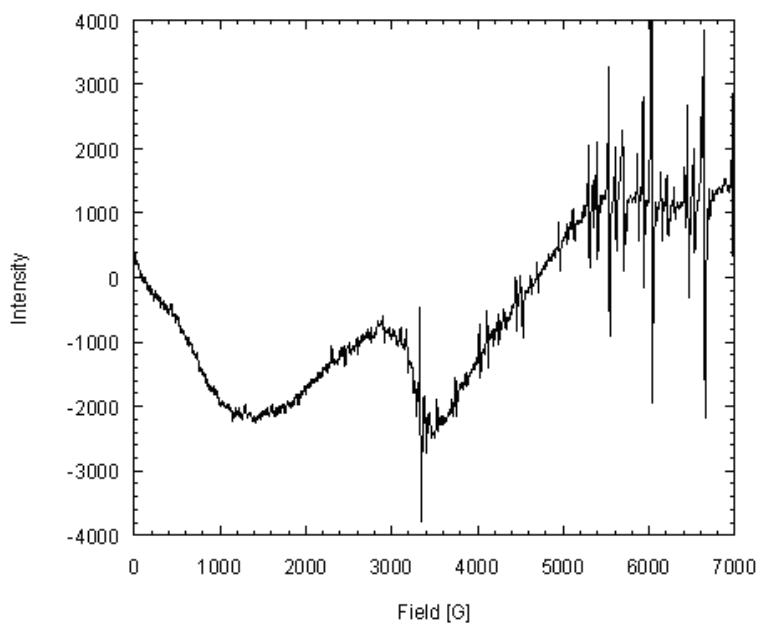


Figure 2-29 : Spectre de RPE de $[\text{Co}(\text{3TTSC})_2]$ à température ambiante.

De plus la comparaison des spectres infrarouges de ce complexe et de $[\text{Ni}(\text{3TTSC})_2]$ montre que ceux-ci ont des structures comparables : le métal est dans un environnement quasiment plan-carré (Figure 2-30).

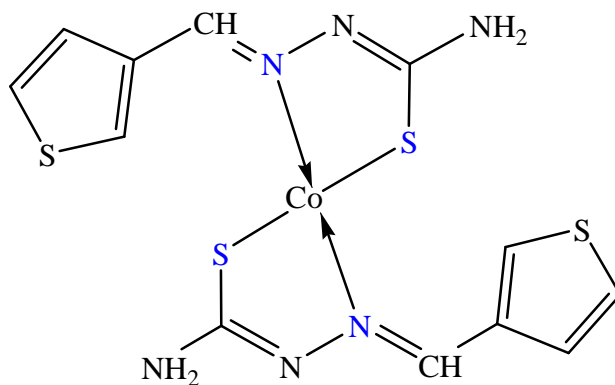


Figure 2-30 : Structure du complexe $[\text{Co}(\text{3TTSC})_2]$.

4.1.4.2. Structures de $[\text{CuCl}(\text{3TTSC})_2]$ et $[\text{CuBr}(\text{3TTSC})_2]$

Des structures identiques à celles que nous proposons ci-dessous à la figure 2-31 ont déjà été observées pour des complexes furanniques [1, 11, 26, 27]. Les analyses

élémentaires montrent une bonne harmonie entre les valeurs calculées et celles correspondant à la structure proposée, les ions halogénures forment des ponts entre les deux ions cuivre(II). Les nombres d'ondes des vibrations $\nu(\text{M-X})$ à 249 et 245 cm^{-1} respectivement correspondent à des halogénures pontaux [23, 28].

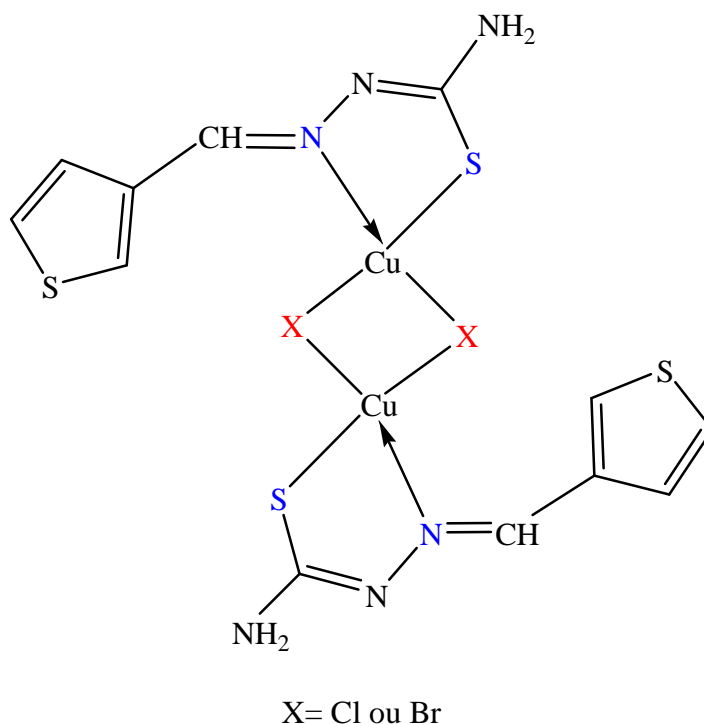


Figure 2-31 : Structure des complexes $[\text{CuX}(\text{3TTSC})]_2$.

4.1.4.3. Structure de $[\text{CuBr}_2(\text{3TTSCH})]$

Le spectre de RPE de ce complexe montre, à température ambiante, deux signaux caractéristiques de l'ion cuivrique. Les analyses élémentaires montrent une bonne compatibilité entre les valeurs calculées et celles correspondant à la structure proposée. De plus les autres caractéristiques spectrales sont très proches de celles observées pour le même complexe en série furannique. Nous proposons donc la structure donnée ci-dessous (Figure 2-32) [26, 29]. Il s'agit d'un complexe mononucléaire dans lequel l'ion cuivre(II) est lié à l'atome d'azote du groupement imine et à l'atome de soufre du groupement thione.

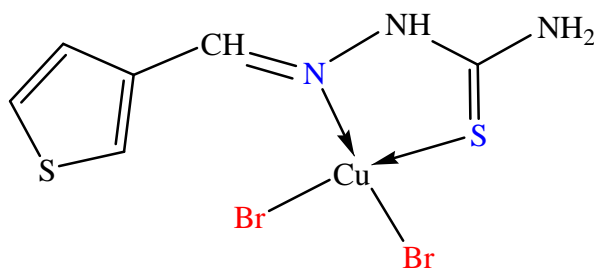
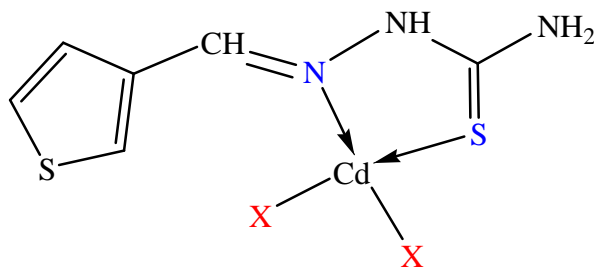


Figure 2-32 : Structure du complexe $[\text{CuBr}_2(3\text{TTSCH})]$.

4.1.4.4. Structures de $[\text{CdCl}_2(3\text{TTSCH})]$ et $[\text{CdBr}_2(3\text{TTSCH})]$

Ces structures sont proposées à l'aide des données cristallographiques du complexe $[\text{CdBr}_2(3\text{TTSCH})_2]$ et des spectres de RMN. Ceux-ci confirment la présence de tous les protons du ligand, donc sous sa forme protonnée. Par ailleurs, les analyses élémentaires confirment les formules brutes correspondant aux structures proposées. Ainsi l'ion Cd^{2+} se situe dans un environnement tétraédrique plus ou moins régulier. L'étude des spectres infrarouges montre que les atomes coordinateurs sont l'atome de soufre (thione) et l'atome d'azote (imine) [17]. Il s'agit donc d'un complexe tétraédrique comme montré ci-dessous sur la figure 2-33.



X = Cl or Br

Figure 2-33 : Structure de $[\text{CdX}_2(3\text{TTSCH})]$.

4.2. Complexes de la 2,3BTSTCH₂

4.2.1. Étude des spectres dans l'infrarouge et l'infrarouge lointain

Composé	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{CS})$	Resp. cycle	$\nu(\text{N}-\text{N})$	$\nu(\text{MN})$	$\nu(\text{MS})$	$\nu(\text{MX})$
2,3BTSTCH ₂	3378	3153	1597	1108 789	844	926	-	-	-
[CoBr ₂ (2,3BTSTCH ₂)]	3406	3150	1603	1164 783	833	944	420	363	261
[Ni(2,3BTSTCH)]Cl	3346	3056	1607	1156 770	867	933	437	365	-
[(NiBr ₂) ₂ (2,3BTSTCH ₂)]	3367	3155	1602	1155 769	867	933	445	385	249
[Cu(2,3BTSTC)]	3415	-	1594	1125 745	827	930	429	394	-
[(CuBr) ₂ (2,3BTSTC)]	3408	-	1595	1154 746	862	936	434	398	265
[ZnCl ₂ (2,3BTSTCH ₂)]	3437	3168	1610	1122 752	819	932	425	403	286
[CdCl ₂ (2,3BTSTCH ₂)]	3420	3164	1605	1122 749	817	935	458	404	247
[CdBr ₂ (2,3BTSTCH ₂)]	3420	3166	1590	1117 756	814	928	462	411	264

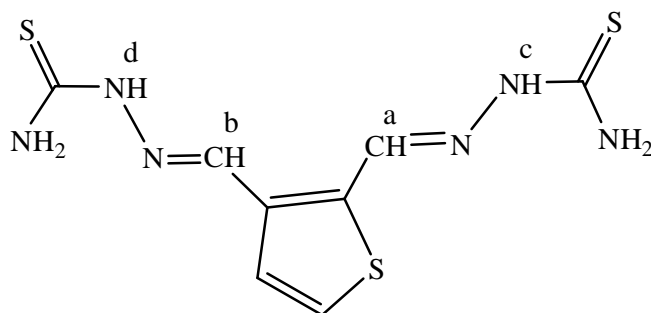
Tableau 2-25 : Principales bandes dans l'IR et IR lointain de 2,3BTSTCH₂ et de ses complexes (cm⁻¹).

Le tableau 2-25 rassemble les nombres d'onde des principales bandes de vibration dans l'infrarouge et l'infrarouge lointain.

Comme précédemment, nous nous appuierons sur les structures cristallines d'une part et sur les données spectroscopiques d'autre part pour déterminer les structures de l'ensemble des complexes de ce ligand. Nous ne détaillerons pas ici l'étude des spectres infrarouges, mais nous utiliserons ce tableau pour la discussion des structures.

4.2.2. Étude des spectres de RMN du proton

Les données des spectres de RMN ^1H du ligand (2,3BTSTCH₂) et de ses complexes avec le Zn(II) et le Cd(II) (diméthylsulfoxyde D₆) sont rassemblées dans le tableau 2-26.



Composé	$\delta\text{H}_{\text{cycle}}$ (d)	δH_a δH_b (s)	δH_c δH_d (s)	$\delta\text{H}_{\text{NH}_2}$ (s)	$\delta\text{H}_{\text{NH}_2}$ (s)
2,3BTSTCH ₂	7,67(2 H) superposés	8,35 8,52	11,54 11,61	7,58 7,88	8,35(2 H)
[ZnCl ₂ (2,3BTSTCH ₂)]	7,62(2 H) superposés	8,34 8,50	11,53 11,61	7,56 7,90	8,34(2 H)
[CdCl ₂ (2,3BTSTCH ₂)]	8,30 7,71	9,68 9,91	11,54 11,62	7,63 7,88	8,35 8,52
[CdBr ₂ (2,3BTSTCH ₂)]	8,30 7,63	9,67 9,90	11,55 11,62	7,63 7,89	8,35 8,52

Tableau 2-26 : Déplacements chimiques (ppm) pour 2,3BTSTCH₂ et ses complexes avec le Zn(II) et le Cd(II).

Le spectre RMN du ligand enregistré en solution dans le diméthylsulfoxyde hexadeutérié comme solvant, montre clairement que les signaux des deux protons du groupement NH c et d apparaissent à 11,54 et 11,61 ppm, et ceux des deux protons du

cycle thiophénique situés côte à côte conduisent à des doublets totalement superposés situés à 7,67 ppm donnant finalement un seul signal à 2 protons. Le proton H_a donne un signal à 8,35 ppm et le proton H_b à 8,52 ppm. Le signal de H_a se superpose avec les signaux des protons d'un des deux groupements NH_2 . Les deux protons du deuxième groupement amine donnent deux pics distincts à 7,58 et 7,88 ppm. Cette non-équivalence s'explique par la présence d'une liaison hydrogène formée par un seul des deux atomes d'hydrogène du NH_2 modifiant le déplacement chimique.

Nous avons enregistré le spectre de ce composé en présence d'eau lourde D_2O . Dans ce cas, trois pics ont été trouvés à 8,32, 8,52 et 7,59 ppm (2 H) respectivement. Les deux signaux à 8,32 et 8,52 ppm correspondent aux deux protons H_a et H_b , et le signal à 7,59 ppm est attribué aux deux protons hétérocycliques. Bien évidemment, les pics des protons des groupements NH et NH_2 ont disparu et le pic à 8,32 ppm correspond à un seul proton.

Le spectre de $[ZnCl_2(2,3BTSTCH_2)]$ est quasiment identique à celui du ligand, avec des valeurs de déplacements chimiques très proches de ceux des protons du ligand, indiquant que le ligand est sous la forme thione dans ce complexe.

En revanche, les spectres des complexes avec le cadmium sont différents des deux précédents mais très semblables entre eux. Dans les deux spectres, les protons des groupements amine d'une part, et du cycle thiophénique d'autre part, sont non-équivalents. L'encombrement stérique du cation Cd^{2+} peut expliquer cette non-équivalence qui n'apparaît pas dans le cas de la thiosemicarbazone monofonctionnelle.

4.2.3. Analyse thermique : DSC

Le diagramme de la bis(thiosemicarbazone) du thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde montre deux pics endothermiques à 153 et 195°C. Le premier correspond au départ des molécules d'eau et le second à la fusion de la molécule. Ils sont suivis par plusieurs petits pics exothermiques liés à sa décomposition.

Dans le cas du complexe $[\text{CoBr}_2(2,3\text{BTSTCH}_2)]$, le thermogramme présente un pic exothermique à 204 °C suivi par des pics de décomposition à partir de 240 °C.

Pour le complexe $[\text{Ni}(2,3\text{BTSTCH})]\text{Cl}$, le premier pic, exothermique, se situe à 235 °C. Il est suivi d'un second pic toujours exothermique à 277 °C avec immédiatement un grand nombre de pics de décomposition. Il présente donc deux polymorphes dont la décomposition intervient avant la fusion (absence de pic endothermique). Les mêmes pics sont observés pour le complexe $[(\text{NiBr}_2)_2(2,3\text{BTSTCH}_2)]$ à 246 et 283 °C mais sa décomposition se produit à des températures plus élevées (pas de pics exothermiques avant 400 °C).

Le diagramme du complexe $[\text{Cu}(2,3\text{BTSTC})]$ montre un pic endothermique large, avec un épaulement à 158 °C. Un second pic endothermique apparaît à 291 °C. Le premier indique la fusion et son épaulement un changement de structure alors que le second peut être attribué à la fusion de la forme polymorphe obtenue vers 170 °C. Le diagramme du complexe $[(\text{CuBr})_2(2,3\text{BTSTC})]$ est constitué de nombreux pics : un pic exothermique large vers 100 °C, deux pics endothermiques à 137 °C et 187 °C, puis deux pics exothermiques, un à 193 °C environ puis un pic large à 265 °C. Au-delà, les derniers pics jusqu'à 400 °C sont liés à sa décomposition. Le premier pic exothermique large (100 °C) est le témoin d'un réarrangement de la structure sans cristallisation, structure dont la fusion est observée à 137 °C.

A l'opposé, le diagramme du complexe $[\text{ZnCl}_2(2,3\text{BTSTCH}_2)]$ montre un endotherme de fusion très fin à 174 °C suivi de pics exothermiques mal résolus correspondant à sa décomposition.

Enfin, les diagrammes des complexes avec le cadmium(II) $[\text{CdCl}_2(2,3\text{BTSTCH}_2)]$ et $[\text{CdBr}_2(2,3\text{BTSTCH}_2)]$ présentent une similitude entre eux : un pic endothermique de fusion à 183 °C (chlorure) et 172 °C (bromure) indique leur fusion. Dans les deux cas, ils sont suivis de pics liés à leur décomposition.

4.2.4. Proposition de structures.

4.2.4.1. Complexe $[CoBr_2(2,3BTSTCH_2)]$

Le cobalt présente une coordinence 6 qui conduit à une géométrie octaédrique. Les analyses élémentaires montrent une bonne concordance entre les valeurs calculées et celles correspondant à la structure proposée. L'étude des déplacements des bandes dans les spectres infrarouges indique que les atomes coordinateurs sont l'atome d'azote de l'imine et l'atome de soufre (thione) de chaque groupement thiosemicarbazone. En effet, nous notons la présence des bandes $\nu(M-N)$, $\nu(M-S)$ à 420, 363 cm^{-1} respectivement et de la bande $\nu(M-X)$ à 261 cm^{-1} . Comme la molécule de ligand est plane, les deux ions bromure se situent de part et d'autre du plan défini par la molécule de bis(thiosemicarbazone) comme le montre la figure 2-34.

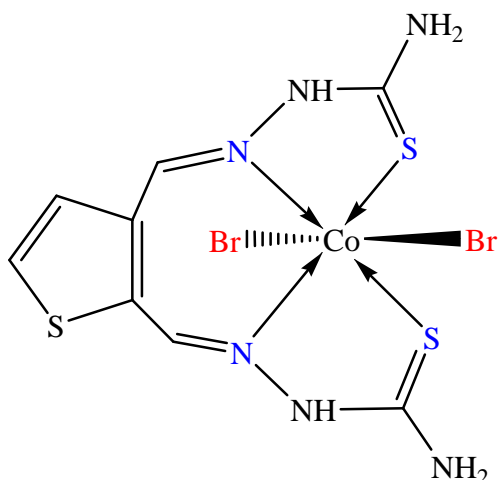


Figure 2-34 : Structure du complexe $[CoBr_2(2,3BTSTCH_2)]$.

4.2.4.2. Complexe $[(NiBr_2)_2(2,3BTSTCH_2)]$

Dans cette espèce binucléaire, les deux groupements fonctionnels participent indépendamment à la coordination. En effet, les déplacements des bandes dans le spectre infrarouge sont très voisins de ceux observés dans les cas précédents et seule la bande de vibration $\nu(M-X)$ est très légèrement différente. De plus les analyses élémentaires

confirment les formules brutes correspondant aux structures proposées. Chaque ion Ni^{2+} est dans un environnement plan-carré (Figure 2-35).

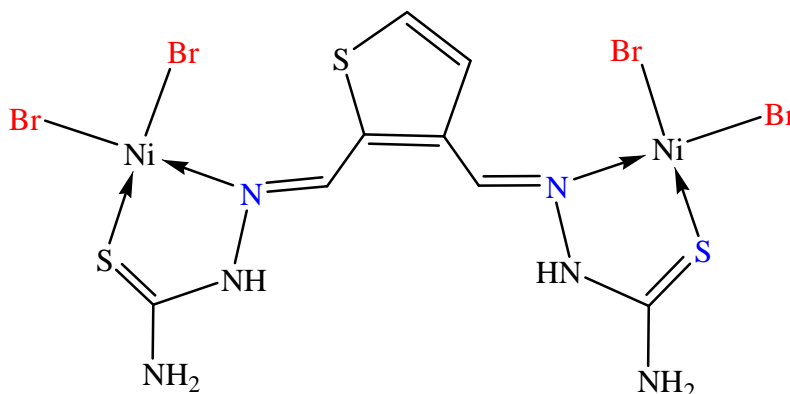


Figure 2-35 : Structure du complexe $[(\text{NiBr}_2)_2(2,3\text{BTSTCH}_2)]$.

4.2.4.3. Complexe $[\text{Cu}(2,3\text{BTSTC})]$

Des complexes de cuivre(II) avec des bis(thiosemicarbazones) ont déjà été décrits dans la littérature [30-32]. Le complexe $[\text{Cu}(2,3\text{BTSTC})]$ présente une structure typique pour ce type de complexes. Les analyses élémentaires confirment les formules brutes correspondant aux structures proposées, le spectre infrarouge confirme l'existence des bandes $\nu(\text{M-N})$, $\nu(\text{M-S})$. En revanche, la bande $\nu(\text{M-X})$ est absente ainsi que la bande $\nu(\text{N-H})$. L'ion cuivre(II) se situe dans un environnement tétraédrique déformé (proche du plan-carré) et les atomes coordonneurs sont l'atome d'azote (imine) et l'atome de S de la fonction thiol déprotonnée pour assurer l'électroneutralité [33] (Figure 2-36).

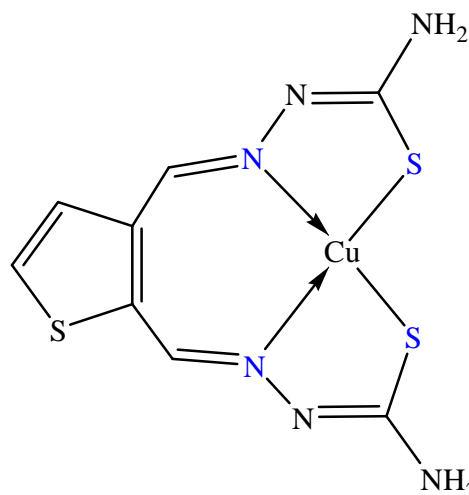


Figure 2-36 : Structure du complexe $[\text{Cu}(2,3\text{BTSTC})]$.

4.2.4.4. Complexe $[(\text{CuBr})_2(2,3\text{BTSTC})]$

Les complexes de cuivre binucléaires avec des thiosemicarbazones ont été décrits plusieurs fois dans la littérature [34, 35]. Les analyses élémentaires montrent une bonne harmonie entre les valeurs calculées et celles correspondant à la structure proposée. Le spectre infrarouge montre que le ligand est déprotoné et sous forme thiol par la disparition de la bande $\nu(\text{NH})$. Il apparaît des ponts entre les deux ions cuivre(II) par l'intermédiaire des ions bromure [36, 37] (Figure 2-37).

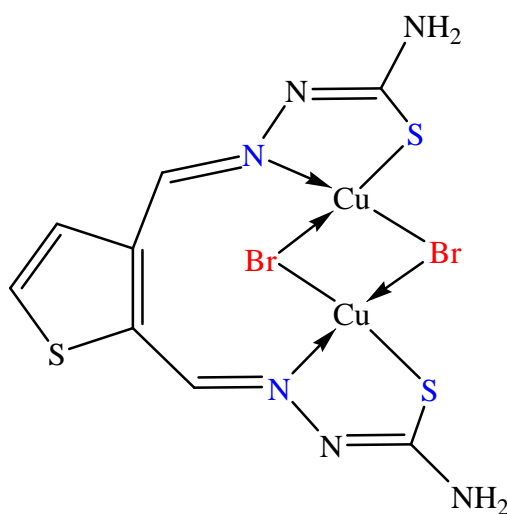


Figure 2-37 : Structure du complexe $[(\text{CuBr})_2(2,3\text{BTSTC})]$.

4.2.4.5. Complexes $[\text{ZnCl}_2(2,3\text{BTSTCH}_2)]$, $[\text{CdCl}_2(2,3\text{BTSTCH}_2)]$, $[\text{CdBr}_2(2,3\text{BTSTCH}_2)]$

Les complexes de zinc ou cadmium présentent généralement une structure tétraédrique. Cependant, dans le cas des thiosemicarbazones, des coordinences plus élevées ont été observées. Par exemple, la benzil bis(thiosemicarbazone) donne avec les zinc et le cadmium des complexes pentadentés [18]. Par ailleurs, les complexes de zinc(II) et de cadmium(II) de la pyrazineformamide *N*4-méthylthiosemicarbazone [38], le complexe de l'acétone-*N*(4)-phénylsemicarbazone avec le cadmium(II) [39] ont une géométrie octaédrique. La structure cristalline des complexes de zinc(II) et de cadmium(II) de la

2,6-diacetylpyridinebis(⁴N-méthylthiosemicarbazone), ligand pentadenté montre que l'ion métallique a une coordinence 7 [40].

Les trois composés $[\text{ZnCl}_2(2,3\text{BTSTCH}_2)]$, $[\text{CdCl}_2(2,3\text{BTSTCH}_2)]$, $[\text{CdBr}_2(2,3\text{BTSTCH}_2)]$ présentent une structure identique (Figure 2-38). L'atome de soufre (thione) et l'atome d'azote (imine) de chaque groupement thiosemicarbazone interviennent dans la coordination. La présence de la liaison M-S est confirmée par l'apparition de la bande $\nu(\text{M-S})$ dans les spectres infrarouges des complexes ; il en est de même pour la liaison M-N. L'ion métallique présente donc une géométrie octaédrique sans doute plus ou moins régulière, les atomes d'azote et de soufre des ligands sont coplanaires et les deux ions halogénures sont situés sur l'axe perpendiculaire à ce plan.

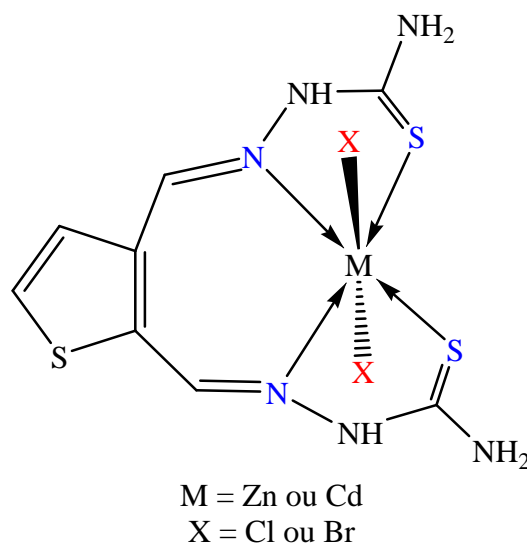


Figure 2-38 : Structure des complexes $[\text{ZnCl}_2(2,3\text{BTSTCH}_2)]$, $[\text{CdCl}_2(2,3\text{BTSTCH}_2)]$ et $[\text{CdBr}_2(2,3\text{BTSTCH}_2)]$.

5. CONCLUSION

Les thiosemicarbazones (mono et bifonctionnelles) montrent une bonne aptitude à la complexation des métaux de transition. Parfois, elles conduisent à des modes de coordination différents donnant plusieurs complexes pour un même ion métallique comme dans les cas des complexes de cuivre(II) et de cadmium(II).

Le complexe de cobalt de 3TTSCH, thiosemicarbazone monofonctionnelle, de formule $[\text{Co}(\text{3TTSC})_2]$ possède une géométrie plan-carré et les deux ligands sont déprotonnés. En revanche le complexe $[\text{CoBr}_2(\text{2,3BTSTCH}_2)]$, dans lequel le ligand est une thiosemicarbazone bifonctionnelle, a une géométrie octaédrique et le ligand n'est pas déprotoné.

Les complexes de Ni(II) présentent également ce type de différence. Ils ont tous une géométrie plan carré, dans le cas du complexe $[\text{Ni}(\text{3TTSC})_2]$, obtenu aussi bien avec le chlorure de nickel(II) qu'avec le bromure et le groupement thiosemicarbazone de chacun des ligands est déprotonné. Dans le cas du complexe $[\text{Ni}(\text{2,3BTSTCH})]\text{Cl}$, pour le cation $[\text{Ni}(\text{2,3BTSTCH})]^+$, un seul des deux groupements thiosemicarbazone est déprotoné.

Les complexes de cuivre(II) dérivant de thiosemicarbazones monofonctionnelles sont binucléaires et les ligands présents dans la structure sont déprotonnés. En opérant à température ambiante, le bromure de cuivre conduit à une espèce mononucléaire $[\text{CuBr}_2(\text{3TTSCH})]$ dans laquelle le ligand non déprotonné, est bidenté, se liant par les atomes de soufre (thione) et d'azote (imine). Le complexe $[\text{Cu}(\text{2,3BTSTC})]$ montre une géométrie plan-carré et les deux groupements thiosemicarbazone sont déprotonnés, comme dans la plupart des complexes de thiosemicarbazone bifonctionnelle avec le cuivre(II). Le bromure de cuivre conduit à un complexe binucléaire $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{2,3BTSTC})]$.

Les complexes du cadmium(II) présentent une géométrie tétraédrique dans le cas de la thiosemicarbazone monofonctionnelle dans laquelle celle-ci est bidentée grâce à l'atome de soufre et à l'atome d'azote de l'imine. De plus, le bromure de cadmium permet la formation d'un autre complexe comportant deux molécules de la thiosemicarbazone monofonctionnelle, chacune étant monodentée. Avec la bis(thiosemicarbazone), les complexes présentent une géométrie octaédrique dans laquelle chaque groupement fonctionnel est bidenté (atome de soufre et atome d'azote de l'imine).

Nous notons donc finalement que la position en 3 de la fonction thiosemicarbazone sur le cycle thiophénique, ne modifie pas d'une manière importante les capacités de complexation de ce ligand, avec notamment des structures comparables à celles observées avec des hétérocycles substitués en position 2. La présence de deux groupements (en

positions 2 et 3) conduit à des nouveaux types de structure comme celle du complexe $[\text{Ni}(\text{2,3BTSTCH})]\text{Cl}$ qui n'avait pas été décrite jusqu'à présent avec des thiosemicarbazones.

Enfin, la réaction de la 2,3BTSTCH_2 avec le chlorure de zinc anhydre ne conduit pas à un complexe de la bis(thiosemicarbazone) mais à une nouvelle espèce de formule : $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{S}]^+[\text{ZnCl}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S})]^-$. Cette réaction de cyclisation au niveau des groupements fonctionnels thiosemicarbazone pour conduire à un complexe de thiéno-[2,3-*d*] pyridazine avec $(\text{ZnCl}_3)^-$.

Dans le chapitre suivant, nous allons nous intéresser aux mêmes types de ligands mais avec le groupement semicarbazone mono- ou difonctionnel. Nous pourrions ainsi déterminer un effet éventuel sur la coordination de la présence d'un atome d'oxygène à la place de celui de soufre.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. M. Jouad, M. Allain, M. A. Khan, G. M. Bouet, *J. Mol. Struct.* 604 (2002) 205-209.
- [2] A. I. Matesanz, C. Pastor, P. Souza, *Inorg. Chem. Comm.* 10 (2007) 97-100.
- [3] E. Labisbal, K. D. Haslow, A. Sousa-Pedrares, J. Valdés-Martínez, S. Hernández-Ortega, D. X. West, *Polyhedron* 22 (2003) 2831-2837.
- [4] L. Latheef, E. Manoj, M. R. P. Kurup, *Polyhedron* 26 (2007) 4107– 4113.
- [5] M. B. Ferrari, S. C. F. Bisceglie, G. Pelosi, P. Tarasconi, *Inorg. Chem. Acta.* 312 (2001) 81–87.
- [6] M. A. Ali, A. H. Mirza, W. B. Ejau, P. V. Bernhardt, *Polyhedron* 25 (2006) 3337–3342.
- [7] L. J. Ackerman, P. E. Fanwick, M. A. Green, E. John, W. E. Running, J. K. Swearingen, J. W. Webb, D. X. West, *Polyhedron* 18 (1999) 2759-2767.
- [8] J. Garcia-Tojal, A. Garcia-Orad, J. L. Serra, J. L. Pizarro, L. Lezama, M. I. Arriortua, T. Rojo, *J. Inorg. Biochem.* 75 (1999) 45-54.
- [9] H. Beraldo, R. Lima, L. R. Teixeira, A. A. Moura, D. X. West, *J. Mol. Struct.* 559 (2001) 99-106.
- [10] I. C. Mendes, L. R. Teixeira, R. Lima, H. Beraldo, N. L. Speziali, D. X. West, *J. Mol. Struct.* 559 (2001) 355-360.
- [11] E. M. Jouad, A. Riou, M. Allain, M. A. Khan, G. M. Bouet, *Polyhedron* 20 (2001) 67-74.
- [12] H. Beraldo, A. M. Barreto, R. P. Vieira, A. P. Rebolledo, N. L. Speziali, C. B. Pinheiro, G. Chapuis, *J. Mol. Struct.* 645 (2003) 213–220.
- [13] J. Garcia-Tojal, J. Luis Pizarro, A. Garcia-Orad, A. R. Pérez-Sanz, M. Ugalde, A. A. Diaz, J. L. Serra, M. I. Arriortua, T. Rojo, *J. Inorg. Biochem.* 86 (2001)
- [14] E. M. Jouad, G. Larcher, M. Allain, A. Riou, G. M. Bouet, M. A. Khan, X. D. Thanh, *J. Inorg. Biochem.* 86 (2001) 565-571.
- [15] Y.-P. Tian, W.-T. Yu, C.-Y. Zhan, M.-H. Jiang, Z.-G. Cai, H. K. Fun, *Polyhedron* 21 (2002) 1217-1222.
- [16] A. Castineiras, R. Carballo, T. Pérez, *Polyhedron* 20 (2001) 441-448.
- [17] K. Alomar, A. Landreau, M. Kempf, M. A. Khan, M. Allain, G. Bouet, *J. Inorg. Biochem.* 104 (2010) 397-404.
- [18] E. Lopez-Torres, M. A. Mendiola, C. J. Pastor, B. Souto Pérez, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 5222-5230.
- [19] B. Kumar Mishra, J. Samuel Arey, N. Sathyamurthy, *J. Phys. Chem.* 114 (2010) 9606–9616.
- [20] S. F. Alshahateet, R. Bishop, D. C. Craig, M. L. Scudder, *Cryst. Growth Des.* 4 (2004) 837-844.
- [21] D. X. West, J. K. Swearingen, J. Valdés-Martínez, S. Hernández-Ortega, A. K. El-Sawaf, F. V. Meurs, A. Castiñeiras, I. Garcia, E. Bermejo, *Polyhedron* 18 (1999) 2919-2929.
- [22] M. Biddau, M. Massacesi, R. Pinna, G. Ponticelli, *Transition Metal Chemistry* 3 (1978) 153-156.
- [23] J. R. Ferraro, *Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*, Plenum Press, New-York, 1971.

- [24] V. Suni, M. R. P. Kurup, M. Nethaji, *Polyhedron* 26 (2007) 5203-5209.
- [25] J.R. Anaconda, G. Da Silva, *J. Chil. Chem. Soc* 50 (2005) 447.
- [26] E. M. Jouad, M. Allain, M. A. Khan, G. M. Bouet, *Polyhedron* 24 (2005) 327-332.
- [27] E. M. Jouad, G. M. Bouet, M. A. Khan, D. Dogaru, C. Mateescu, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 182 (2007) 2705 - 2718.
- [28] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd Ed., John Wiley & Sons, New-York, 1978.
- [29] K. Alomar, M. A. Khan, M. Allain, G. Bouet, *Polyhedron* 28 (2009) 1273-1281.
- [30] A. R. Cowley, J. R. Dilworth, P. S. Donnelly, E. Labisbal, A. Sousa, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 5270-5271.
- [31] Peter Wolohan, Jeongsoo Yoo, Michael J. Welch, D. E. Reichert, *J. Med. Chem* 48 (2005) 5561-5569.
- [32] A. R. Cowley, J. R. Dilworth, P. S. Donnelly, J.M. White, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 496-498.
- [33] B.M. Paterson, J. A. Karas, D. B. Scanlon, J. M. White, P. S. Donnelly, *Inorg. Chem* 49 (2010) 1884–1893.
- [34] S. Gupta, S. Pal, A. K. Barik, A. Hazra, S. Roy, T. N. Mandal, S. M. Peng, G. H. Lee, M. S. El Fallah, J. Tercero, S. K. Kar, *Polyhedron* 27 (2008) 2519–2528.
- [35] P.F. Rapheal, E. Manoj, M.R. Prathapachandra Kurup, *Polyhedron* 26 (2007) 818–828.
- [36] J.R. Ferraro, *Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*, Plenum Press, New-York, 1971.
- [37] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd Ed., John Wiley & Sons, New-York, 1978.
- [38] E. Labisbal, A. Sousa-Pedrares, A. Castineiras, J. K. Swearingen, D. X. West, *Polyhedron* 21 (2002) 1553-1559.
- [39] V. L. Siji, M. R. Sudarsanakumar, S. Suma, *Polyhedron* 29 (2010) 2035–2040.
- [40] M.A. Ali, A. H. Mirza, J. D. Chartres, P. V. Bernhardt, *Polyhedron* 30 (2011) 299-306.

Chapitre 3

Les semicarbazones et leurs complexes

1. INTRODUCTION

Les ligands portant le groupement fonctionnel semicarbazone et leurs complexes ont fait l'objet de d'un nombre moins élevé de publications que ceux comportant le groupement thiosemicarbazone [1]. Les semicarbazones mono et bifonctionnelles dans lesquelles la fonction est portée par l'hétérocycle sont connus comme étant de bons agents complexants [2, 3]. Les composés qui le renferment présentent un large spectre d'applications biologiques et/ou thérapeutiques [4].

Le groupement fonctionnel semicarbazone lié à un hétérocycle représente un domaine d'étude très large, principalement pour les semicarbazones situées en position 2 sur l'hétérocycle comme décrit au chapitre 1 [5]. Dans ce chapitre, nous allons étudier des semicarbazones thiophéniques monofonctionnelles dans lesquelles la fonction est portée par l'hétérocycle en position 3 et bifonctionnelles où les fonctions sont situées en positions 2 et 3 respectivement. En effet, ces composés ont très peu été décrits comme ligands engagés dans des complexes métalliques.

2. SYNTHÈSES

2.1. Synthèse des ligands

2.1.1. Semicarbazone du thiophène-3-carboxaldéhyde (3STCH)

La 3STCH est préparée à partir d'un mélange équimolaire (0,009 mol) de thiophène-3-carboxaldéhyde et de chlorure de semicarbazidium. Dans un premier temps, le chlorure de semicarbazidium (0,994 g) en solution dans 10 mL de méthanol est mis à réagir avec de l'hydroxyde de potassium (0,5 g ; 10 mL, méthanol) pendant 10 minutes ; le chlorure de potassium précipite et est ensuite éliminé par filtration, la semicarbazide est ainsi libérée.

Le thiophène-3-carboxaldéhyde (1 g) en solution dans 10 mL d'éthanol est additionné goutte à goutte à la solution de semicarbazide, en présence de deux gouttes d'acide sulfurique concentré puis le mélange est porté à reflux pendant une heure. Après refroidissement à température ambiante, la solution est concentrée sous pression réduite et la semicarbazone précipite [6].

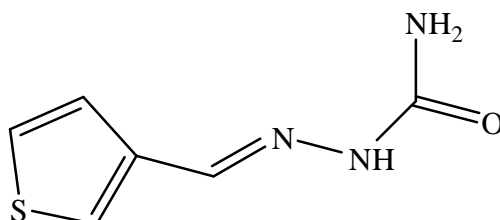


Figure 3-1 : Semicarbazone du thiophène-3-carboxaldéhyde (3STCH).

Elle est recristallisée dans un mélange de 50 % d'éthanol et 50 % d'eau distillée (V/V). Des aiguilles jaunes sont obtenues.

2.1.2. Bis(semicarbazone) du thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde (2,3BSTCH₂)

La 2,3BSTCH₂ est synthétisée à partir d'un mélange de thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde (0,009 mol, 15 mL, éthanol) et de chlorure de semicarbazidium (0,018 mol, 15 mL, méthanol) obtenue comme indiqué ci-dessus, dans un rapport molaire de 1 à 2. Le mélange est porté à reflux pendant deux heures. Après refroidissement à température ambiante, il est concentré sous pression réduite. Après un repos pendant deux jours, un produit cristallin est obtenu. Il est filtré et lavé avec du méthanol [7].

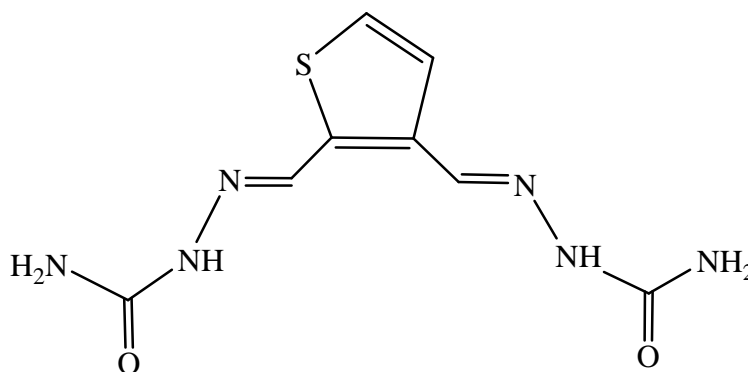


Figure 3-2 : Bis(semicarbazone) du thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde (2,3BSTCH₂).

Il est enfin recristallisé dans un mélange de 75 % d'éthanol et 25 % de méthanol et des cristaux jaunes sont obtenus.

2.2. Synthèse des complexes

2.2.1. Synthèse des complexes de la semicarbazone du thiophène-3-carboxaldéhyde (3STCH)

2.2.1.1. *Dichloro bis (3-thiophénaldehyde semicarbazone) nickel(II)* $[NiCl_2(3STCH)_2]$

Le complexe $[NiCl_2(3STCH)_2]$ est préparé par addition de 15 mL d'une solution de 3TSCH (0,85 g ; 5 mmol, éthanol), dans une solution de chlorure de nickel (II) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,64 g ; 2,5 mmol, 15 mL, éthanol), dans un rapport molaire sel métallique/ligand de 1/2. Le mélange est porté à 30 °C pendant 4 heures. Un précipité vert clair est obtenu [8].

2.2.1.2. *Dibromo bis (3-thiophénaldehyde semicarbazone) nickel(II)* $[NiBr_2(3STCH)_2]$

Le complexe $[NiBr_2(3STCH)_2]$ est préparé par addition de 15 mL d'une solution de 3STCH (0,85 g ; 5 mmol, éthanol), dans une solution de bromure de nickel(II) $NiBr_2$ (0,59 g ; 2,5 mmol, 15 mL, éthanol) dans un rapport molaire sel métallique/ligand de 1/2. Le mélange est porté à reflux de l'éthanol pendant 6 heures. Après refroidissement à température ambiante, le complexe précipite par addition de 10 mL d'hexane, sous agitation pendant 30 minutes.

2.2.1.3. *Dichloro (3-thiophénaldehyde semicarbazone) cuivre(II)* $[CuCl_2(3STCH)]$

La synthèse du complexe $[CuCl_2(3STCH)]$ est réalisée par addition de 15 mL de solution de 3TSCH (0,85 g ; 5 mmol, éthanol), à la solution éthanolique de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,91 g ; 5 mmol, 15 mL), le mélange est maintenu à reflux pendant trois heures puis 10 mL

d'hexane à été ajouté puis le mélange à laissé sous agitation après 30 minutes le complexe précipite [9].

2.2.1.4. Dibromo (3-thiophénaldehyde semicarbazone) cuivre(II)
[CuBr₂(3STCH)]

Ce complexe est obtenu par l'addition de 15 mL de 3STCH (0,85 g ; 5 mmol, éthanol), à une solution de CuBr₂ (1,2 g ; 5 mmol, 15 mL, éthanol), la solution est portée sous reflux de l'éthanol pendant trois heure, puis 10 mL d'hexane à été ajouté pour faire précipiter le complexe.

Les données analytiques de ce ligand et des complexes correspondants sont rassemblées dans le Tableau 3-1.

Composé	Couleur	Rendement (%)	Point de fusion (C°)	Analyse élémentaire expérimentale (calculée)		
				C (%)	H (%)	N (%)
3STCH	Jaune	90	231	42,37 (42,59)	3,96 (4,17)	24,57 (24,83)
[NiCl ₂ (3STCH) ₂]	Vert-clair	67	213	29,78 (30,80)	3,22 (3,02)	17,23 (17,96)
[NiBr ₂ (3STCH) ₂]	Vert-clair	60	259	26,72 (25,88)	2,35 (2,53)	15,21 (15,09)
[CuCl ₂ (3STCH)]	Brun	76	-	23,51 (23,73)	2,22 (2,32)	13,38 (13,84)
[CuBr ₂ (3STCH)]	Brun	73	-	18,81 (18,36)	1,57 (1,80)	10,72 (10,70)

Tableau 3-1 : Données analytiques pour le ligand 3STCH et ses complexes.

2.2.2. Synthèse des complexes de la bis(semicarbazone) du thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde (2,3BSTCH₂)

2.2.2.1. Chlorure de l'aquo chloro [thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde bis(semicarbazone)] cobalt(II) [CoCl(2,3BSTCH₂)(H₂O)]Cl

Ce complexe est préparé en versant une solution éthanolique (20 mL) de 2,3BSTCH₂ (0,64 g ; 2,5 mmol), dans une solution aqueuse de chlorure de cobalt (II) CoCl₂ · 6 H₂O (0,64g ; 2,5 mmol, 15 mL), avec un rapport molaire sel métallique/ligand de 1/1. Le mélange est porté à reflux de l'éthanol dans un tube fermé sous pression pendant 24 heures. Après refroidissement à température ambiante, la solution est concentrée sous pression réduite, un précipité orange apparaît. Il est filtré et lavé à l'éthanol puis séché.

2.2.2.2. Chlorure de l'aquo chloro [thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde bis(semicarbazone)] nickel(II) [NiCl(2,3BSTCH₂)(H₂O)]Cl

Le complexe [NiCl(2,3BSTCH₂)(H₂O)]Cl est préparé par addition de 20 mL d'une solution de 2,3BSTCH₂ (0,64 g ; 2,5 mmol, éthanol), dans une solution de chlorure de nickel(II) NiCl₂ · 6H₂O (0,64 g ; 2,5 mmol, 15 mL, eau), dans un rapport molaire sel métallique/ligand de 1/1. Le mélange est porté à reflux de l'éthanol dans un tube fermé sous pression pendant 24 heures. Après refroidissement à température ambiante, le complexe précipite. Il est ensuite isolé par filtration.

2.2.2.3. Bromure de l'aquo bromo [thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde bis(semicarbazone)] nickel(II) [NiBr(2,3BSTCH₂)(H₂O)]Br

Le complexe [NiBr(2,3BSTCH₂)(H₂O)]Br est préparé par addition de 20 mL d'une solution de 2,3BSTCH₂ (0,64 g ; 2,5 mmol, éthanol), dans une solution de NiBr₂ (0,59 g ; 2,5 mmol, 15 mL, eau), dans un rapport molaire sel métallique/ligand de 1/1, Le mélange est porté à reflux de l'éthanol dans un tube fermé sous pression pendant 24 heures. Après refroidissement à température ambiante, le complexe précipite. Il est ensuite lavé et filtré.

2.2.2.4. *Dichloro (thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde bis semicarbazone) dicuivre(II) [(CuCl)₂(2,3BSTC)]*

La synthèse du complexe [(CuCl)₂(2,3BSTC)] est réalisée par addition de 15 mL de solution de 2,3BSTCH₂ (0,64 g ; 2,5 mmol, éthanol) à la solution éthanolique de CuCl₂ · 2H₂O (0,91 g ; 5 mmol, 15 mL), le complexe précipite immédiatement, le mélange est maintenu à reflux pendant une heure puis le complexe est isolé et lavé [10].

2.2.2.5. *Dibromo (thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde bis semicarbazone) dicuivre(II) [(CuBr)₂(2,3BSTC)]*

Ce complexe est obtenu par l'addition de 15 mL de 2,3BSTCH₂ (0,64 g ; 2,5 mmol, éthanol), à une solution de CuBr₂ (1,2 g ; 5 mmol, 15 mL, éthanol), le complexe précipite immédiatement et la solution est portée sous reflux de l'éthanol pendant une heure, puis le complexe est isolé selon le mode opératoire habituel.

Les données analytiques de ce ligand et des complexes correspondants sont regroupées dans le tableau 3-2.

Composé	Couleur	Rendement (%)	Point de fusion (C°)	Analyse élémentaire expérimentale (calculée)		
				C (%)	H (%)	N (%)
2,3BSTCH ₂	Jaune	88	224	36,83 (37,79)	4,06 (3,96)	32,82 (33,05)
[CoCl(2,3BSTCH ₂)(H ₂ O)]Cl	Orange	63	193	23,83 (23,89)	3,02 (3,01)	21,23 (20,90)
[NiCl(2,3BSTCH ₂)(H ₂ O)]Cl	Vert-foncé	70	209	23,88 (23,91)	2,97 (3,01)	20,69 (20,91)
[NiBr(2,3BSTCH ₂)(H ₂ O)]Br	Vert-foncé	73	269	19,66 (19,58)	2,50 (2,46)	17,30 (17,12)
[(CuCl) ₂ (2,3BSTC)]	Brun	80	-	21,27 (21,34)	2,02 (1,79)	18,54 (18,67)
[(CuBr) ₂ (2,3BSTC)]	Brun	76	-	18,79 (17,82)	1,74 (1,50)	16,22 (15,59)

Tableau 3-2 : Données analytiques pour le ligand 2,3BSTCH₂ et ses complexes.

3. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

3.1. Etude cristallographique des ligands

3.1.1. Structure de la semicarbazone du thiophène-3-aldéhyde (3STCH)

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont reportées dans le tableau 3-3 et le tableau 3-4 rassemble les distances et les angles interatomiques. La vue en perspective de la structure cristalline, avec la numérotation des atomes est présentée à la figure 3-3.

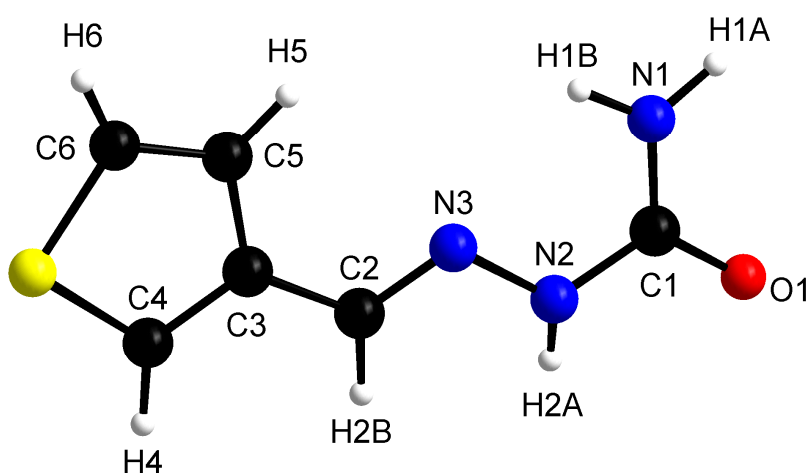


Figure 3-3 : Vue en perspective et numérotation des atomes pour 3STCH.

Données cristallographiques et physiques	
Composé	3STCH
Formule brute	C ₆ H ₇ N ₃ OS
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Masse molaire ; g.mol ⁻¹	169,21
a (Å)	11,523(2)
b (Å)	5,4289(5)
c (Å)	12,524(2)
α (°)	90
β (°)	102,09(2)
γ (°)	90
V ; Å ³	766,1(2)
Z	4
Densité calculée ; g.cm ⁻³	1,454
Dimensions du cristal ; mm	0,54 x 0,23 x 0,08
Coefficient d'absorption (MoKα) ; mm ⁻¹	0,364
Condition d'enregistrement des densités diffractées	
Radiation	MoKα
Limites d'enregistrement en θ ; deg	1,81 à 26,07
Limite des hkl	-14 ≤ h ≤ 14, -6 ≤ k ≤ 6, -15 ≤ l ≤ 15
Conditions pour les affinements structuraux limites	
Nombre de réflexions enregistrées avec I > 2σ(I)	8461
Nombre de variables	128
Schéma de pondération	w = 1/[σ ² (Fo ²)+(0,1414P) ² +0,00000P]
R	0,0466
Rw	0,1099

Tableau 3-3 : Conditions d'enregistrement et résultats des affinements pour le ligand 3STCH.

Distances interatomiques (Å)		Angles interatomiques (°)	
C1-N1	1,330	N1-C1-N2	116,74
C1-N2	1,363	N1-C1-O1	124,35
C1-O1	1,239	N2-C1-O1	118,9
C2-N3	1,275	N3-C2-C3	120,88
N2-N3	1,375	C1-N2-N3	119,76
		C2-N3-N2	115,35

Tableau 3-4 : Distances et angles interatomiques du ligand 3STCH.

La 3STCH cristallise dans un système monoclinique avec un groupe d'espace $P2_1/c$ et un nombre de motifs $Z = 4$ par maille. Les longueurs des liaisons C1-O1, C2-N3 sont 1,239, 1,275 Å respectivement, correspondent des doubles liaisons C=O; C=N, donc la 3STCH est sous forme cétone [11].

Description des molécules

La partie semicarbazone présente une configuration *trans* autour de la liaison C1-N2. Cette configuration est favorisée par la présence de la liaison hydrogène intramoléculaire entre N3 de l'imine et H1B de l'amide (N1-H1B...N3).

La molécule est quasiment plane avec une déviation moyenne de tous les atomes par rapport au plan principal de 0,045 Å et une déviation maximale de 0,063 Å présentée par l'atome de carbone C3, comme le montre la figure 3-4.



Figure 3-4 : Plan de la molécule de 3STCH.

Description du système cristallin

Dans la structure cristalline les molécules de 3STCH forment des chaînes en zigzag, elles s'empilent sous forme de couches formant des plans parallèles selon la direction de l'axe *b* (Figure 3-5).

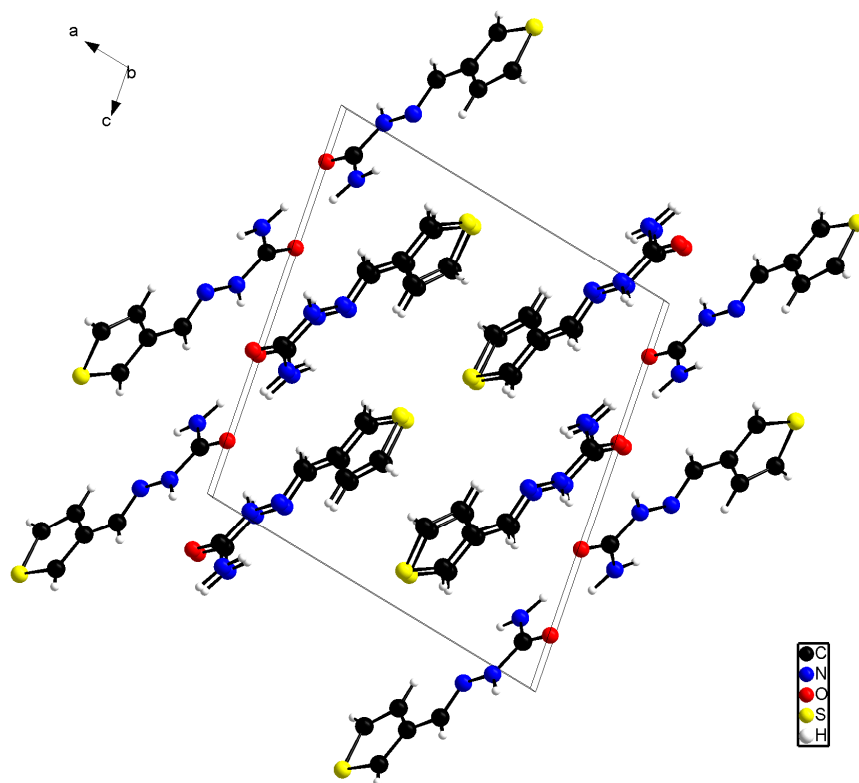


Figure 3-5 : Empilement des molécules de 3STCH dans le réseau cristallin.

Les molécules sont liées entre elles par des liaisons hydrogène intermoléculaires dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 3-5. Ce sont ces liaisons hydrogène qui permettent de stabiliser la structure cristalline comme montré sur la figure 3-6. Ces liaisons associent l'atome d'oxygène O1 aux atomes d'hydrogène H1A et H2A [12].

D-H...A	$d(\text{H}\dots\text{A})$ (Å)	$d(\text{D}\dots\text{A})$ (Å)	Angle (°)
N1-H1A...O1	1,94	2.89	169,30
N2-H2A...O1	2,16	2.92	174,02

Tableau 3-5 : Caractéristiques des liaisons hydrogène de 3STCH.

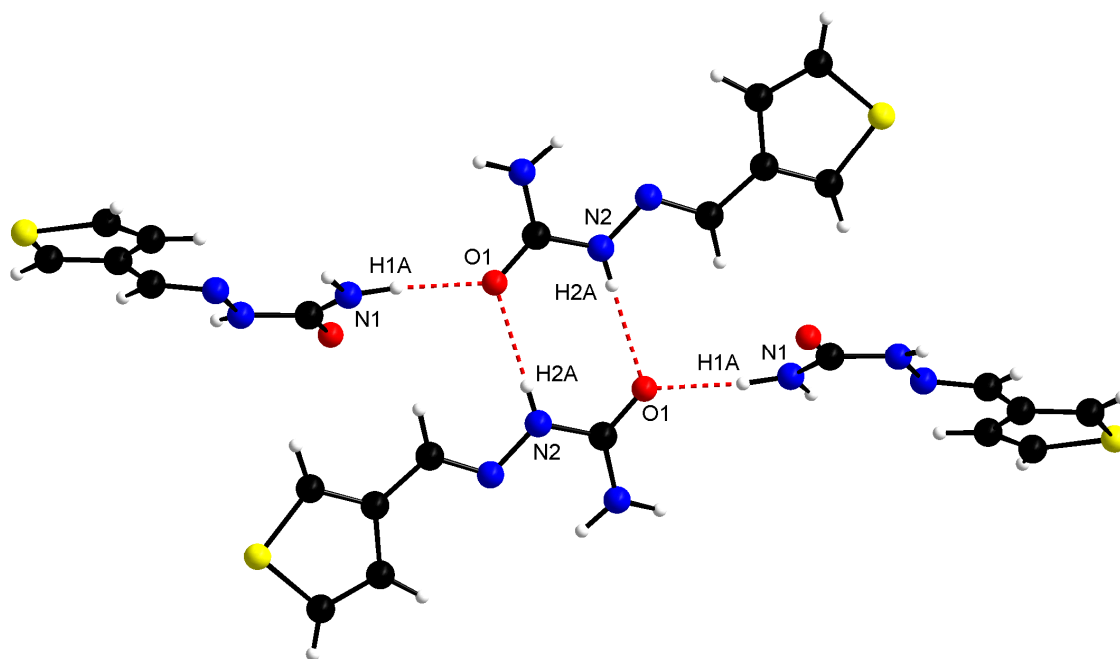


Figure 3-6 : Liaisons hydrogène dans le réseau de 3STCH.

3.1.2. Structure de la thiophène-2,3- dicarboxaldéhyde semicarbazone (2,3BSTCH₂)

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont reportées dans le tableau 3-6 et le tableau 3-7 rassemble les distances et les angles interatomiques. La vue en perspective de la structure cristalline, avec la numérotation des atomes est présentée à la figure 3-7.

Données cristallographiques et physiques	
Composé	2,3BSTCH ₂
Formule brute	C ₈ H ₁₀ N ₆ O ₂ S
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Masse molaire ; g.mol ⁻¹	254,28
a (Å)	10,2925(9)
b (Å)	15,5806(6)
c (Å)	13,908(1)
α (°)	90
β (°)	97,615(9)
γ (°)	90
V ; Å ³	2210,7(3)
Z	8
Densité calculée ; g.cm ⁻³	1,528
Dimensions du cristal ; mm	0,3 x 0,13 x 0,08
Coefficient d'absorption (MoKα) ; mm ⁻¹	0,294
Condition d'enregistrement des densités diffractées	
Radiation	MoKα
Limites d'enregistrement en θ ; deg	2,94 à 27,51
Limite des hkl	-13 ≤ h ≤ 13, -20 ≤ k ≤ 20, -18 ≤ l ≤ 18
Conditions pour les affinements structuraux limites	
Nombre de réflexions enregistrées avec I > 2σ(I)	38202
Nombre de variables	339
Schéma de pondération	w = 1/[σ ² (Fo ²) + (0,1414P) ² + 0,00000P]
R	0,0699
Rw	0,1144

Tableau 3-6 : Conditions d'enregistrement et résultats des affinements pour le ligand 2,3BSTCH₂.

Distances interatomiques (Å)		Angles interatomiques (°)	
C5-N1	1,271	N1-C5-C3	124,5(3)
C6-O1	1,240	O1-C6-N3	124,0(3)
C6-N3	1,332	O1-C6-N2	118,9(3)
C6-N2	1,353	N3-C6-N2	117,1(3)
C7-N4	1,283	N4-C7-C4	120,0(3)
C8-O2	1,246	O2-C8-N6	123,4(3)
C8-N6	1,341	O2-C8-N5	119,4(3)
C8-N5	1,357	N6-C8-N5	117,1(3)
C13-N7	1,277	N7-C13-C11	123,4(3)
C14-O3	1,236	O3-C14-N9	124,0(3)
C14-N9	1,333	O3-C14-N8	119,4(3)
C14-N8	1,368	O4-C16-N12	122,8(3)
C15-N10	1,286	O4-C16-N11	120,2(3)
C16-O4	1,233	N9-C14-N8	116,6(3)
C16-N12	1,330	N12-C16-N11	117,0(3)
C16-N11	1,347	C5-N1-N2	115,1(2)
N1-N2	1,378	C6-N2-N1	121,2(2)
N4-N5	1,369	C13-N7-N8	116,3(2)
N7-N8	1,371	C14-N8-N7	120,0(2)
N10-N11	1,373	C15-N10-N11	115,5(2)

Tableau 3-7 : Distances et angles interatomiques du ligand 2,3BSTCH₂.

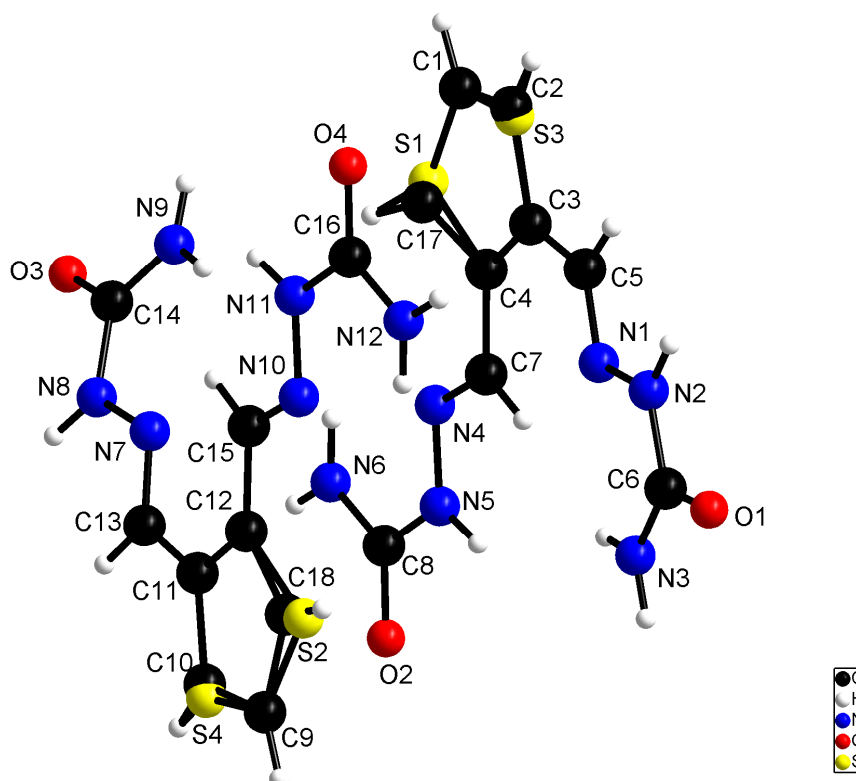


Figure 3-7 : Vue en perspective et numérotation des atomes pour 2,3BSTCH₂.

La bis(semicarbazone) 2,3BSTCH₂ cristallise dans un système monoclinique avec un groupe d'espace $P2_1/c$ contenant huit molécules par maille élémentaire, c'est-à-dire un motif de deux molécules indépendantes répété quatre fois. Sa structure est donc constituée de deux molécules indépendantes subissant un désordre au niveau du cycle thiophénique, avec un taux d'occupation de 0,79 pour S1 / C2 / H2 contre 0,21 pour S3 / C17 / H17, pour la première molécule, et de 0,67 pour S2 / C10 / H10 et 0,33 pour S4 / C18 / H18 pour la deuxième molécule.

Chaque molécule indépendante s'inscrit dans un plan principal et les deux molécules sont situées dans des plans quasiment parallèles, ces plans formant un angle de 9,595° entre eux (Figure 3-8).

La première molécule est pratiquement plane et la déviation la plus importante à ce plan est observée avec les atomes N5 et N6 avec des déviations de 0,136 Å et 0,195 Å respectivement. En revanche, les déviations pour la deuxième molécule sont plus importantes. Elles sont respectivement de 0,247 Å pour N8, 0,478 Å pour N9, 0,393 Å pour C9, 0,212 Å pour N11 et 0,341 Å pour N12. La figure 3-8 fait apparaître ces atomes, la molécule 2 étant vers le bas.

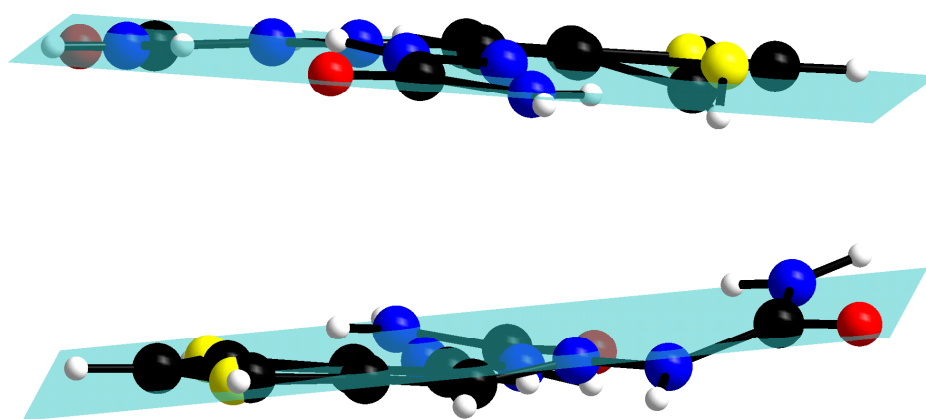


Figure 3-8 : Plans des molécules de 2,3BSTCH₂ (molécule 1 en haut ; molécule 2 en bas).

Description des molécules indépendantes

Dans la première molécule, l'atome d'oxygène O1 et l'azote de l'imine N1 sont en position *trans* par rapport à la liaison C6-N2. Les atomes O2 et N4 sont également en position *trans* par rapport à la liaison C8-N5. Les mêmes configurations sont retrouvées pour O3, O4 et N7, N10 par rapport aux liaisons C14-N8 et C16-N11 dans la deuxième molécule respectivement.

Cette configuration est stabilisée par la présence d'une liaison hydrogène entre l'azote de l'imine et un des atomes d'hydrogène de l'amide comme indiqué dans le tableau 3-8 et sur la figure 3-10 [11, 13]. Ces liaisons hydrogène ont des caractéristiques comparables pour les liaisons intramoléculaires d'une part et intermoléculaires d'autre part.

Les distances et les angles interatomiques de chaque molécule indépendante présentés dans le tableau 3-7 montrent qu'il n'y a pas de différences notables entre ces deux molécules. Les longueurs des liaisons C-O sont 1,240 et 1,246 Å et elles correspondent à une double liaison, les longueurs des liaisons C5-N1, C7-N4 sont égales à 1,271 et 1,283 Å et celles des liaisons N1-N2, N4-N5 sont de 1,378, 1,369 Å. Elles correspondent à une double liaison C=N et à une simple liaison N-N respectivement. C'est ce qui est également observé dans la seconde molécule indépendante et la 2,3BSTCH₂ se présente à l'état cristallisé sous la forme carbonyle [7].

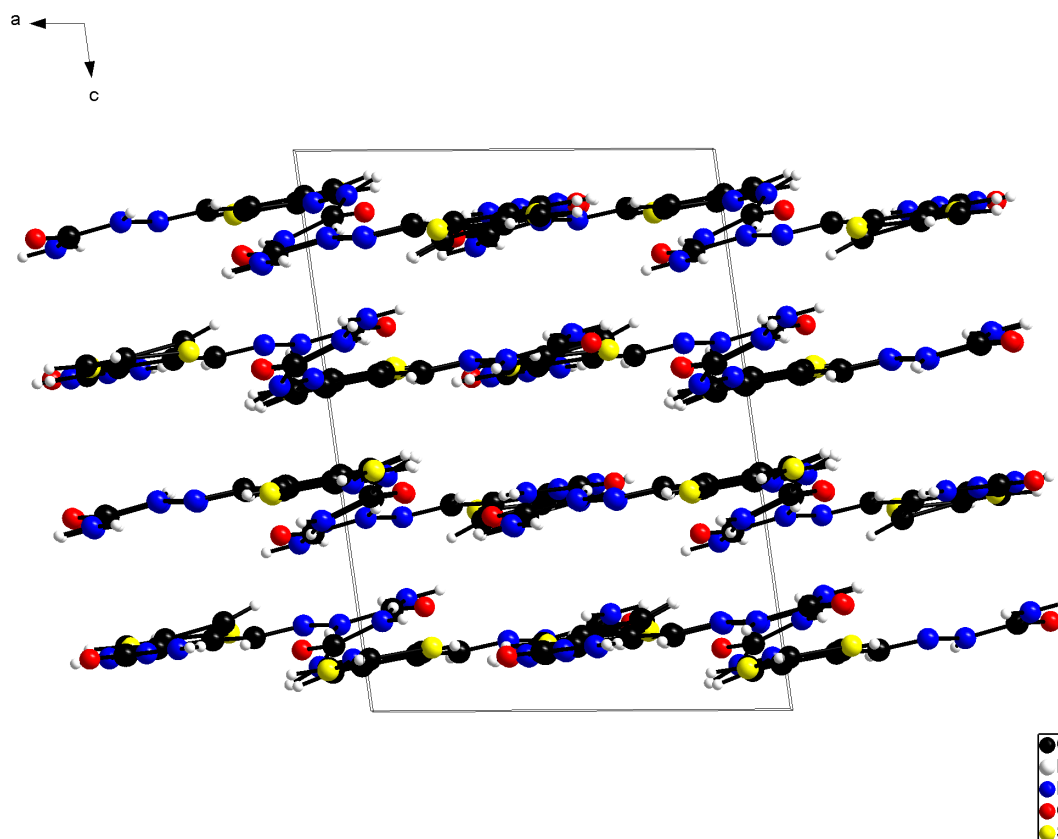


Figure 3-9 : Vue de la maille élémentaire selon l'axe *b*.

Description du réseau cristallin

La projection de la structure cristalline selon l'axe *b* montre que l'empilement des molécules de la 2,3BSTCH₂ se fait selon des plans parallèles (Figure 3-9). Cet empilement et la cohésion du cristal sont déterminés par la présence de liaisons hydrogène intermoléculaires dont les caractéristiques sont données dans le tableau 3-8 et qui sont représentées sur les figures 3-10 et 3-11.

Les liaisons hydrogène intramoléculaires ont des caractéristiques très voisines quant à leur longueur et à l'angle qu'elles forment. Elles stabilisent la molécule et imposent la géométrie *trans*.

Les liaisons hydrogène intermoléculaires présentent une plus grande variabilité. Ainsi, leurs longueurs vont de 1,992 Å pour la plus courte à 2,779 Å pour la plus longue et donc la

moins forte. Elles sont donc de forces inégales et contribuent plus ou moins à la stabilité du réseau.

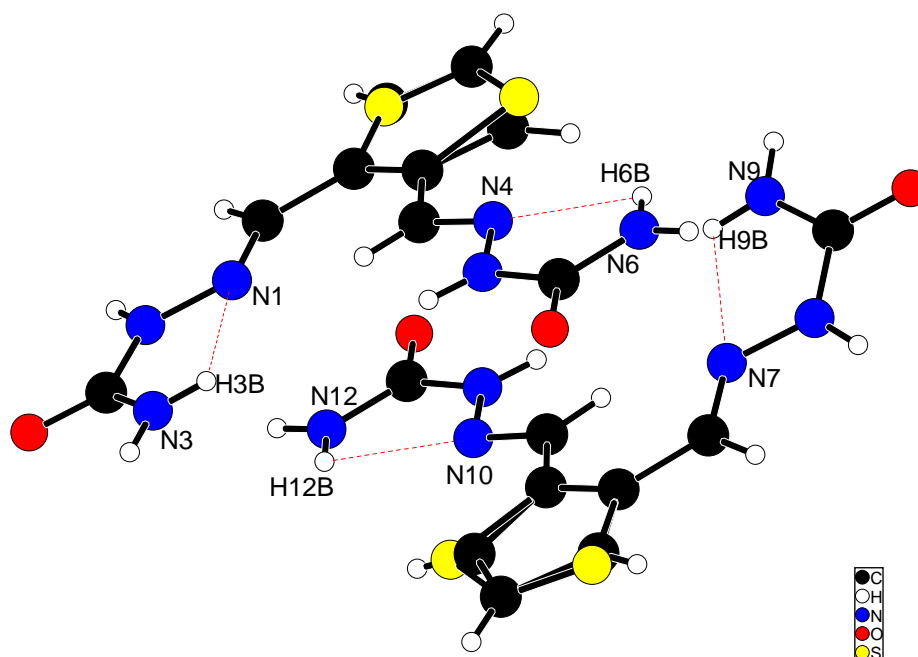


Figure 3-10 : Liaisons hydrogène intramoléculaires dans les molécules indépendantes.

Liaisons hydrogène intramoléculaires			Liaisons hydrogène intermoléculaires			
(H...A)	$d(\text{H...A})$ (Å)	Angle (°)	D-H...A	$d(\text{H...A})$ (Å)	$d(\text{D-A})$ (Å)	Angle (°)
H3B...N1	2,33	104,61	N11-H11...O1	2,07	2,92	170,45
H6B...N4	2,30	104,41	N9-H9B...O1	2,78	3,28	118,98
H9B...N7	2,30	105,03	N2-H2A...O2	2,39	3,05	134,40
H12B...N10	2,29	104,68	N9-H9A...O2	2,16	2,98	157,40
			N12-H12A...O2	2,25	2,98	141,67
			N5-H5A...O3	1,99	2,85	176,09
			N3-H3B...O3	2,49	3,13	131,64
			N3-H3A...O4	2,05	2,89	166,11
			N6-H6A...O4	2,25	2,96	140,67

Tableau 3-8 : Caractéristiques des liaisons hydrogène de 2,3BSTCH₂.

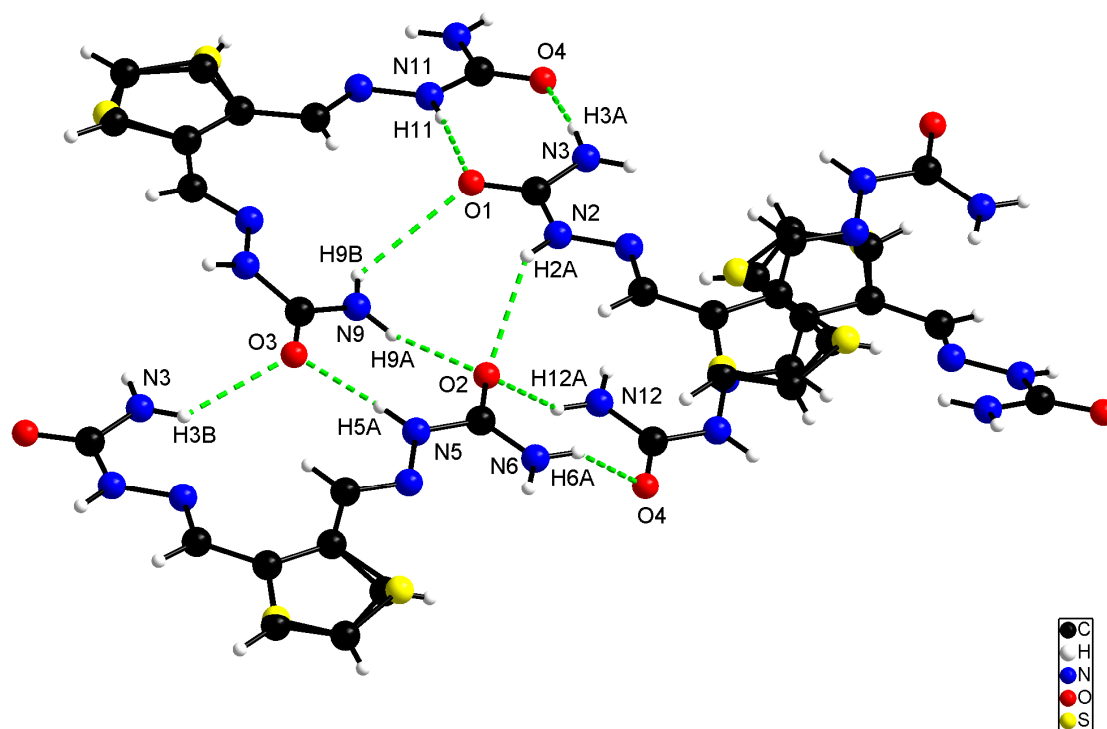


Figure 3-11 : Liaisons hydrogène intermoléculaires dans la maille élémentaire de 2,3BSTCH₂.

3.2. Etude cristallographique du complexe [NiBr(2,3BSTCH₂)(H₂O)]Br

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont reportées dans le tableau 3-9, le tableau 3-10 rassemble les distances et les angles interatomiques. La vue de la structure cristalline, avec la numérotation des atomes est donnée à la figure 3-12.

Données cristallographiques et physiques	
Composé	[NiBr(2,3BSTCH ₂)(H ₂ O)]Br
Formule brute	C ₈ H ₁₂ NiBr ₂ N ₆ O ₃ S
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Masse molaire ; g.mol ⁻¹	490,80
a (Å)	6,8882(4)
b (Å)	7,2754(4)
c (Å)	29,9878(19)
α (°)	90
β (°)	95,491(3)
γ (°)	90
V ; Å ³	1495,93(15)
Z	4
Densité calculée ; g.cm ⁻³	2,179
Dimensions du cristal ; mm	0,51x 0,23 x 0,07
Coefficient d'absorption (MoKα) ; mm ⁻¹	6,796
Condition d'enregistrement des densités diffractées	
Radiation	MoKα 0,71073
Limites d'enregistrement en θ ; deg	2,7 à 28,8
Limite des hkl	-9 ≤ h ≤ 9, -9 ≤ k ≤ 9, -40 ≤ l ≤ 37
Conditions pour les affinements structuraux limites	
Nombre de réflexions enregistrées avec I > 2σ(I)	3877
Schéma de pondération	w = 1/[σ ² (Fo ²)+(0,08534P) ²]
R	0,035
Rw	0,11

Tableau 3-9 : Conditions d'enregistrement et résultats des affinements pour le complexe [NiBr(2,3BSTCH₂)(H₂O)]Br.

Distances interatomiques (Å)		Angles interatomiques (°)	
Ni1-Br1	2,620	Br1-Ni1-O1	90,46
Ni1-O1	2,022	Br1-Ni1-O2	92,10
Ni1-O2	2,011	Br1-Ni1-O3	178,38
Ni1-O3	2,143	Br1-Ni1-N1	92,64
Ni1-N1	2,013	Br1-Ni1-N4	88,97
Ni1-N4	2,018	O1-Ni1-O2	94,61
O1-C6	1,244	O1-Ni1-O3	89,96
O2-C8	1,253	O1-Ni1-N1	81,02
N1-C5	1,277	O1-Ni1-N4	176,14
N1-N2	1,381	O2-Ni1-O3	86,31
N2-C6	1,366	O2-Ni1-N1	173,58
N3-C6	1,316	O2-Ni1-N4	81,59
N4-C7	1,282	O3-Ni1-N1	88,97
N4-N5	1,376	O3-Ni1-N4	90,51
N5-C8	1,359	N1-Ni1-N4	102,82
N6-C8	1,328	Ni1-N1-N2	109,35

Tableau 3-10 : Distances et angles interatomiques du complexe $[\text{NiBr}(\text{2,3BSTCH}_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}$.

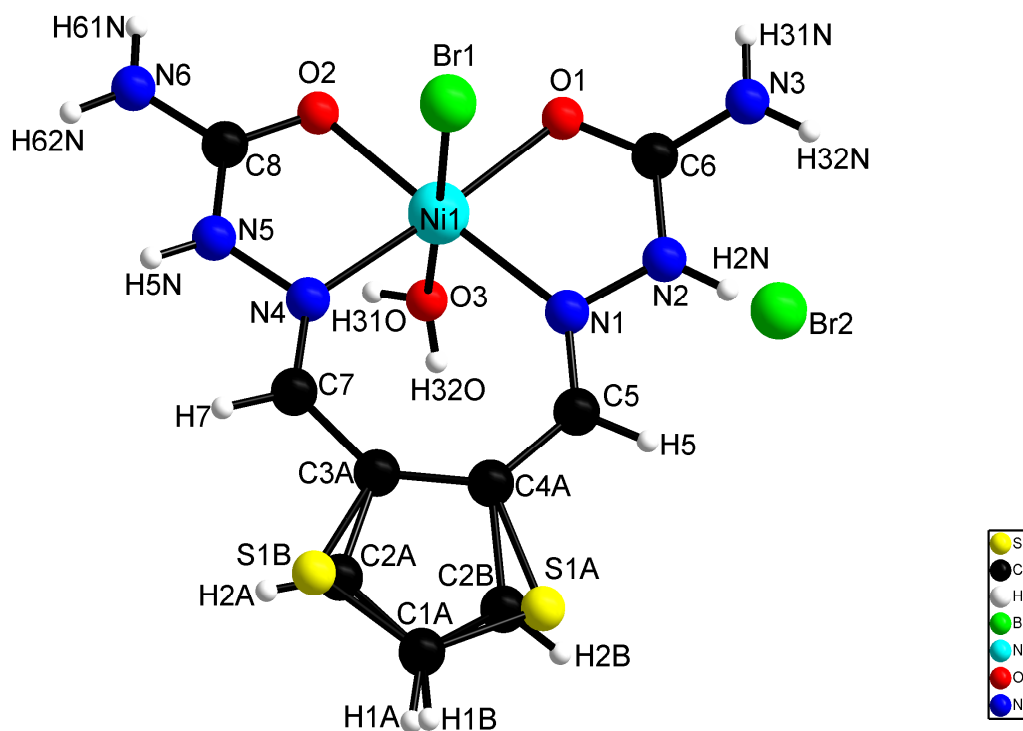


Figure 3-12 : Structure de la molécule de $[\text{NiBr}(\text{2,3BSTCH}_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}$ et numérotation des atomes.

La structure cristalline subit un désordre au niveau du cycle thiophénique, avec un taux d'occupation de 84 % pour S1a/C2a/H1a contre 16 % pour S1b/C2b/H1b (Figure 3-12).

Description des molécules

La coordination est effectuée à travers les atomes d'azote (imine) N1 et N4 et les atomes d'oxygène des carbonyles O1 et O2. Un seul ion bromure participe à la coordination et le deuxième a été remplacé par une molécule d'eau qui forme une liaison de coordination par l'intermédiaire de son atome d'oxygène O3 (Figure 3-12) [14].

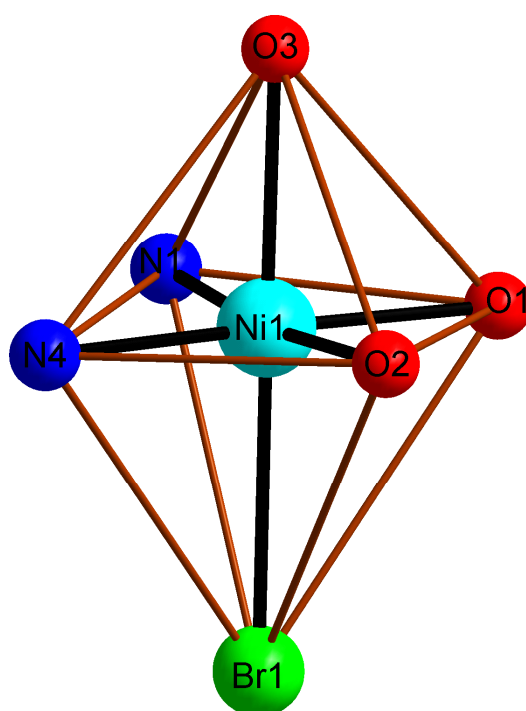


Figure 3-13 : Géométrie autour de l'ion nickel(II).

L'ion nickel (II) est au centre d'un octaèdre presque régulier (Figure 3-13). Les liaisons entre Ni^{2+} et les atomes d'oxygène O1 et O2 du ligand sont de longueurs très voisines et il en est de même pour les liaisons avec les atomes d'azote N1 et N4 (Tableau 3-10) et ces quatre liaisons sont comparables entre elles avec une longueur de 2,01 Å environ. A l'opposé, les liaisons de part et d'autre de ce plan sur l'axe sont sensiblement différentes : la liaison avec l'atome d'oxygène de la molécule d'eau a une longueur de 2,143 Å alors que la liaison avec l'ion bromure a une longueur de 2,620 Å. Ces longueurs sont caractéristiques d'une

liaison de coordination et, de plus, l'ion bromure échange plusieurs liaisons hydrogène avec les molécules voisines (Tableau 3-11) rendant sa liaison de coordination légèrement plus longue que dans d'autres complexes octaédriques [15].

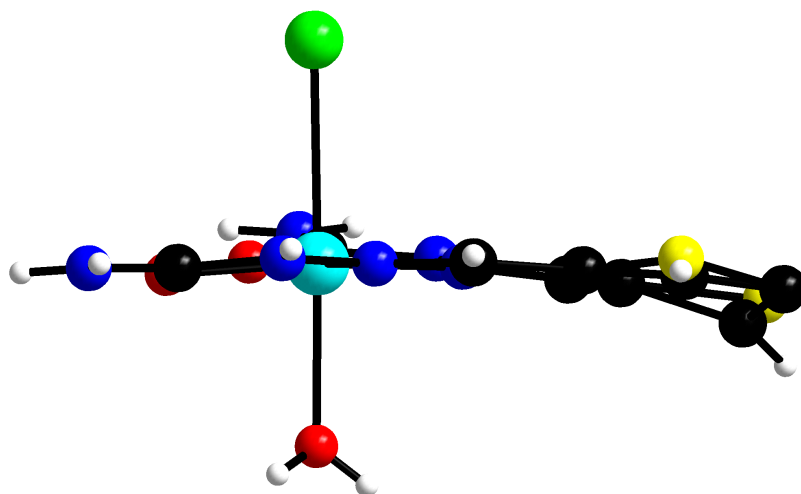


Figure 3-14 : Plan du cation $[\text{NiBr}(2,3\text{BSTCH}_2)(\text{H}_2\text{O})]^+$.

Le ligand dans ce complexe est pratiquement plan, comme le montre la figure 3-14 et la déviation la plus importante à ce plan est observée pour l'atome d'azote N3, avec une déviation de 0,22 Å.

Description de la structure cristalline

Le complexe $[\text{NiBr}(2,3\text{BSTCH}_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}$ cristallise dans un système monoclinique avec un groupe d'espace $P2_1/c$ et contenant quatre molécules par maille telles que présentées à la figure 3-15.

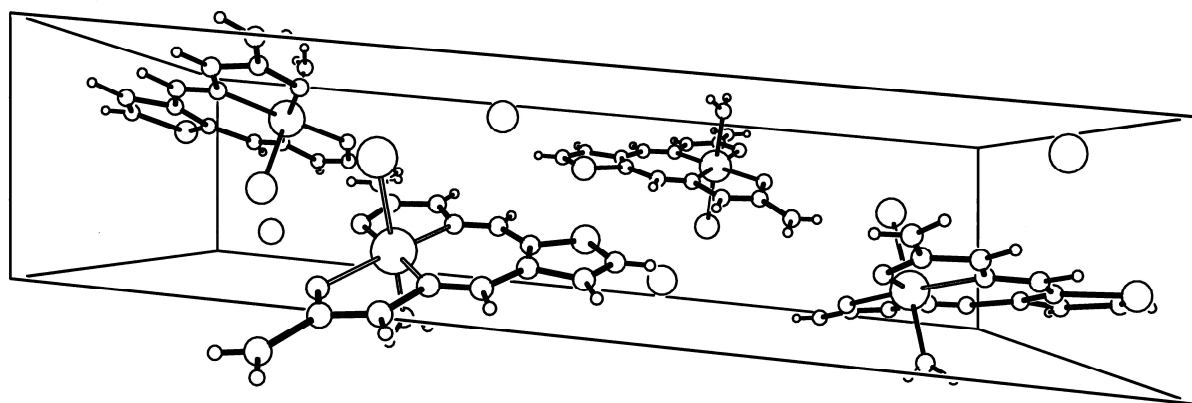


Figure 3-15 : Le complexe $[\text{NiBr}(2,3\text{BSTCH}_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}$ dans la maille.

Sa structure est constituée de deux ions : le premier est la partie complexe, de géométrie octaédrique avec une charge positive, le deuxième est un ion bromure. Ces deux motifs sont liés entre eux grâce à deux liaisons hydrogène : $\text{H32O}\dots\text{Br2}$ et $\text{H5N}\dots\text{Br2}$.

Contrairement à ce qui est observé pour le ligand, les atomes d'oxygène O1 du carbonyle et d'azote N1 de l'imine sont en position *cis* par rapport à la liaison C6-N2 et les atomes O2 et N4 sont également en position *cis* par rapport à la liaison C8-N5. Donc la configuration dans les deux groupements semicarbazone du ligand est passée de *trans* à *cis* au cours de la complexation par une rotation de 180° autour des liaisons C-N concernées. Les longueurs des liaisons C6-O1, C8-O2 sont égales à 1,244 et 1,253 Å respectivement et elles correspondent à une double liaison, montrant que les deux groupements semicarbazone du ligand dans ce complexe sont sous forme cétonique.

L'empilement et la cohésion du cristal sont assurés par la présence de liaisons hydrogène intermoléculaires dont les caractéristiques sont données dans le tableau 3-11 et qui sont représentées à la figure 3-16.

D-H...A	$d(\text{H}\dots\text{A})$ (Å)	$d(\text{D}\dots\text{A})$ (Å)	Angle (°)
N2-H2n...Br1	3,05	3.79	146,00
N2-H2n...Br2	2,95	3.38	113,00
N3-H31n...Br1	2,67	3.53	172,00
N3-H32n...Br1	2,76	3.55	154,00
N5-H5n...Br2	2,45	3.24	152,00
N6-H61n...O2	2,37	3.06	138,00
N6-H62n...O3	2,35	3.16	157,00
N6-H61n...O1	2,62	3.21	128,00
O3-H31o...Br1	2,66	3.35	153,00
O3-H32...Br2o	2,47	3.20	168,00

Tableau 3-11 : Caractéristiques des liaisons hydrogène de $[\text{NiBr}(2,3\text{BSTCH}_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}$.

Les liaisons hydrogène associent un atome d'hydrogène d'un groupement NH d'une molécule complexe à un ion bromure situé dans une maille voisine (Figure 3-16 (a)). De même, les ions bromure à l'intérieur de la maille (Figure 3-16 (b)) échangent une liaison hydrogène avec une molécule complexe de la maille voisine. Ils forment également une liaison hydrogène avec la molécule d'eau proche. Ainsi, chaque ion bromure libre (Br2) échange au total 3 liaisons hydrogène.

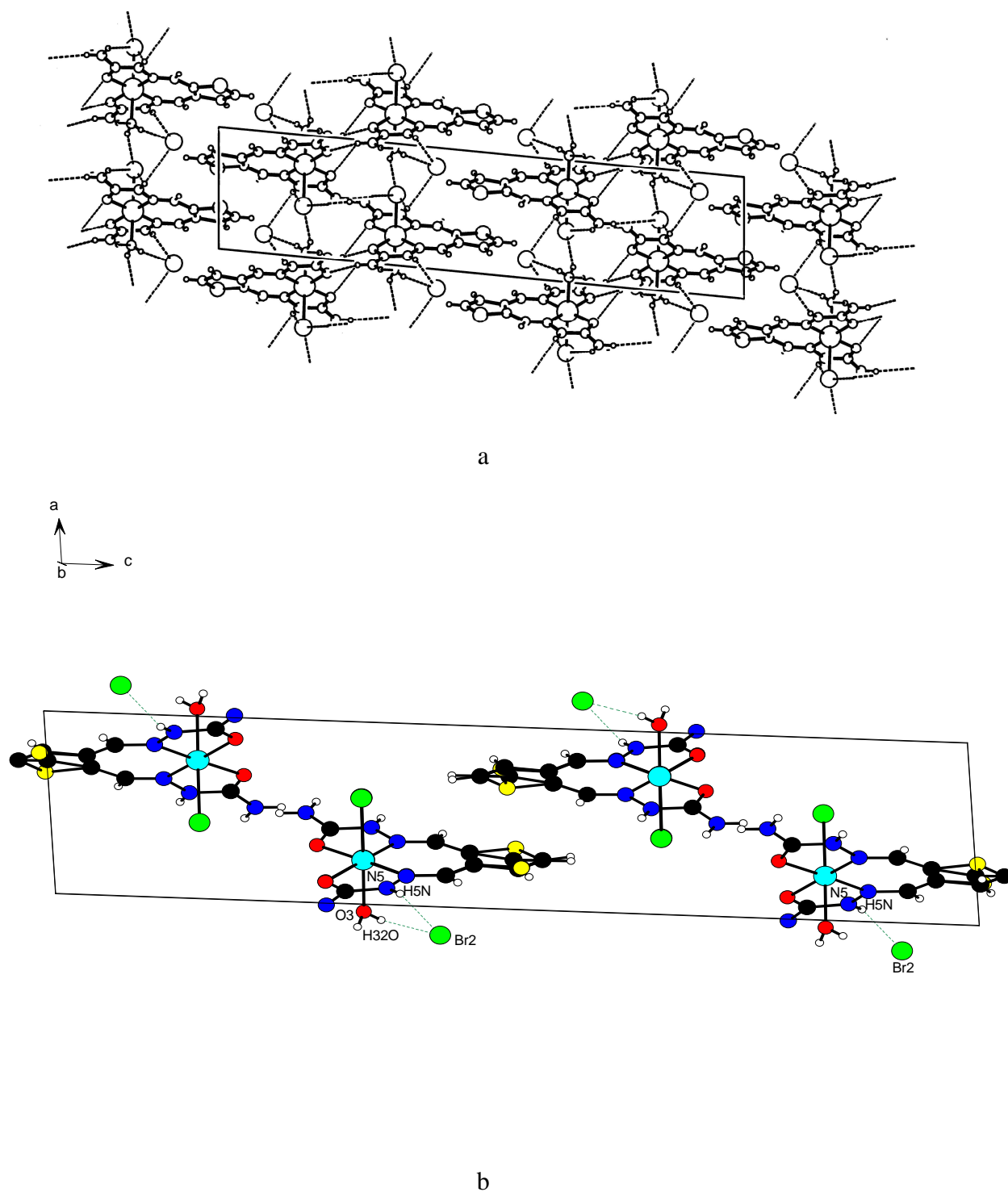


Figure 3-16 : Vue de la maille élémentaire avec les liaisons hydrogène :
(a) vue globale, (b) cas des ions bromure non complexés.

4. DETERMINATION DES STRUCTURES DES COMPLEXES

Comme dans le cas des thiosemicarbazones et de leurs complexes, nous allons nous appuyer sur la structure cristalline du complexe $[\text{NiBr}(2,3\text{BSTCH}_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}$ pour déterminer les structures de l'ensemble des autres complexes avec ce ligand. Dans ce composé, les atomes coordinateurs sont l'atome d'oxygène du carbonyle et l'atome d'azote de l'imine, le groupement fonctionnel étant sous sa forme cétonique.

4.1. Complexes de la 3STCH

4.1.1. Étude des spectres dans l'infrarouge et l'infrarouge lointain

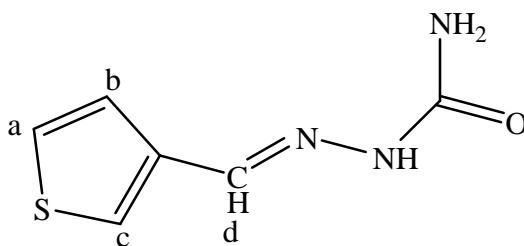
Le tableau 3-12 regroupe les valeurs des nombres d'onde des principales vibrations pour le ligand 3STCH et ses complexes, dans les domaines de l'infrarouge et de l'infrarouge lointain.

Le ligand libre ou complexé est sous toujours forme cétonique car la bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ est présente à chaque fois dans le spectre du ligand et dans ceux des complexes. Par ailleurs, la présence de la bande $\nu(\text{NH})$ montre que le ligand n'est pas déprotonné dans les complexes. En comparant le spectre du ligand avec ceux des complexes, nous constatons que les bandes $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$ dans les complexes sont considérablement déplacées (entre 17 et 71 cm^{-1}) par rapport à leur emplacement dans le spectre du ligand [16].

Composé	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	Resp. cycle	$\nu(\text{N}-\text{N})$	$\nu(\text{M}-\text{N})$	$\nu(\text{M}-\text{O})$	$\nu(\text{M}-\text{X})$
3STCH	3450	3163	1648	1685	820	942	-	-	-
$[\text{NiCl}_2(3\text{STCH})_2]$	3449	3291	1639	1673	832	942	527	350	227
$[\text{NiBr}_2(3\text{STCH})_2]$	3434	3168	1605	1668	832	942	532	348	224
$[\text{CuCl}_2(3\text{STCH})]$	3343	3162	1584	1663	840	939	515	349	255
$[\text{CuBr}_2(3\text{STCH})]$	3327	3197	1579	1666	840	933	518	355	231

Tableau 3-12 : Principales bandes des spectres infrarouge et infrarouge lointain (cm^{-1}).

4.1.2. Étude de la résonance magnétique nucléaire du proton



Composé	δH_a (d)	δH_b (q)	δH_c (d)	δH_d (s)	δH_{NH} (s)	δH_{NH_2} (s)
3STCH	7,73	7,53	7,60	7,84	10,11	6,43 (2 H)

Tableau 3-13 : Déplacements chimiques (ppm) pour le ligand.

Les données du spectre de RMN 1H dans le diméthylsulfoxyde hexadeutérioré du ligand sont rassemblées dans le tableau 3-13. Elles confirment que le ligand est sous la forme tautomère cétonique. En effet, il n'apparaît aucun signal correspondant à un proton appartenant à un hydroxyle.

4.1.3. Analyse thermique : DSC

Le thermogramme du ligand est constitué d'un unique pic endothermique fin correspondant à sa fusion à 231 °C.

Pour le complexe $[NiCl_2(3STCH)_2]$, un endotherme de fusion à 213 °C est suivi immédiatement par un pic exothermique de cristallisation à 227 °C. Ce polymorphe cristallin fond à 332 °C. Il n'apparaît pas de pics liés à sa décomposition. Dans le cas du complexe $[NiBr_2(3STCH)_2]$, n'apparaissent que des pics endothermiques à 231 et 259 °C, le premier pourrait indiquer une fusion du complexe.

Dans le diagramme du complexe $[CuCl_2(3STCH)]$, un pic exothermique de recristallisation apparaît à 143 °C pouvant correspondre à une cristallisation suivi de deux exothermes larges et finalement une série de pics exothermiques entre 300 et 360 °C indiquant sa décomposition. Le complexe $[CuBr_2(3STCH)]$ montre un pic de recristallisation

à 136 °C, suivi de pics légèrement exothermiques larges jusqu'à 400 °C, sans décomposition apparente.

4.1.4. Propositions de structures

4.1.4.1. Structures de $[\text{NiCl}_2(3\text{STCH})_2]$ et $[\text{NiBr}_2(3\text{STCH})_2]$

Les analyses élémentaires montrent un rapport ligand/sel métallique de 2/1. Les données spectrales en infrarouge et infrarouge lointain confirment que le ligand est sous forme cétonique par la présence de la bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ à 1673, 1668 cm^{-1} pour $[\text{NiCl}_2(3\text{STCH})_2]$ et $[\text{NiBr}_2(3\text{STCH})_2]$ respectivement [8]. La présence des liaisons Ni-Cl et Ni-Br, Ni-O, Ni-N est confirmée par l'apparition des nouvelles bandes $\nu(\text{M-X})$, $\nu(\text{M-O})$, $\nu(\text{M-N})$ reportées dans le tableau 3-12 [11].

A partir de ces données, nous proposons pour les composés $[\text{NiCl}_2(3\text{STCH})_2]$ et $[\text{NiBr}_2(3\text{STCH})_2]$ les structures reproduites à la figure 3-17. L'ion Ni^{2+} présente une coordination 6, les deux molécules de ligand (forme cétonique) sont liées grâce à l'atome d'oxygène du carbonyle et à celui d'azote de l'imine [17]. Ces ligands étant plans, les deux ions halogénures se situent de part et d'autre de ce plan sur un axe orthogonal à celui-ci et ainsi le complexe est de géométrie octaédrique.

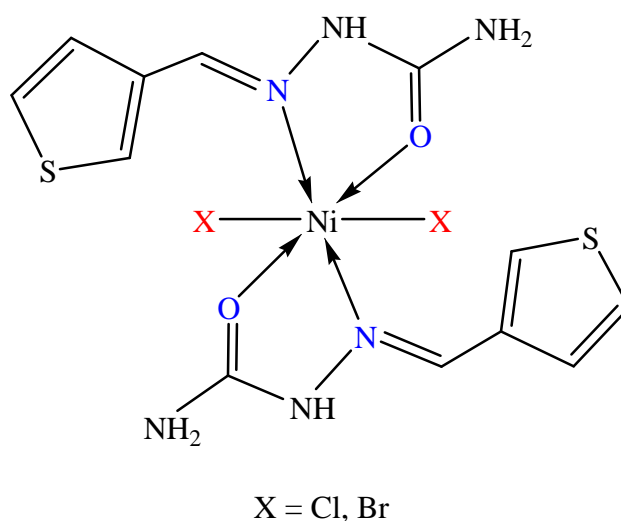
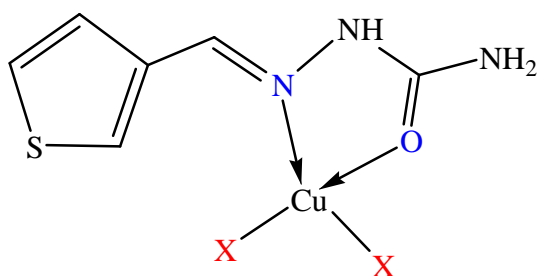


Figure 3-17 : Structure de $[\text{NiX}_2(3\text{STCH})_2]$.

4.1.4.2. Structures de $[CuCl_2(3STCH)]$ et $[CuBr_2(3STCH)]$

Les données des spectres infrarouge et infrarouge lointain confirment la présence des liaisons Cu-Cl ou Cu-Br, Cu-O, Cu-N [18]. Par ailleurs, les analyses élémentaires indiquent que dans ces complexes le rapport ligand/sel métallique est de 1/1. Comme le montre la figure 3-18, le mode de coordination est comparable à celui observé dans le cas de la thiosemicarbazone (Chapitre 2), l'atome d'oxygène remplaçant l'atome de soufre. Dans ces conditions l'ion Cu^{2+} présente une géométrie plan carré déformée [19].



X = Cl, Br

Figure 3-18 : Structure de $[CuX_2(3STCH)]$.

4.2. Complexes avec la 2,3BSTCH₂

4.2.1. Étude des spectres dans l'infrarouge et l'infrarouge lointain

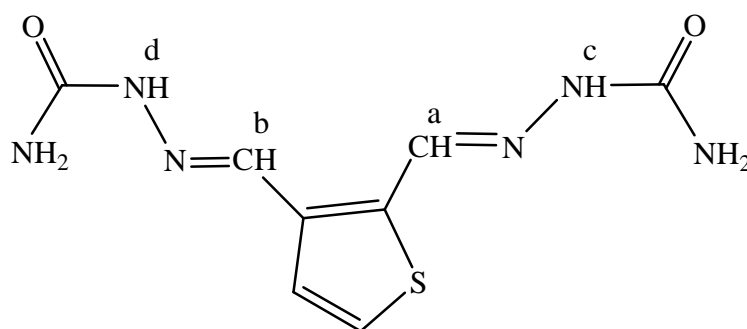
Le tableau 3-14 regroupe les valeurs des nombres d'onde des principales vibrations pour le ligand 2,3BSTCH₂ et ses complexes, dans les domaines de l'infrarouge et de l'infrarouge lointain.

Composé	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	Resp. cycle	$\nu(\text{N}-\text{N})$	$\nu(\text{M}-\text{N})$	$\nu(\text{M}-\text{O})$	$\nu(\text{M}-\text{X})$
2,3BSTCH ₂	3464	-	3109	1594	1684	758	931	-	-	-
[CoCl(2,3BSTCH ₂)(H ₂ O)]Cl	3484	3356	3146	1596	1644	776	953	491	329	220
[NiCl(2,3BSTCH ₂)(H ₂ O)]Cl	3480	3355	3151	1600	1674	777	952	440	335	227
[NiBr(2,3BSTCH ₂)(H ₂ O)]Br	3482	3358	3147	1601	1670	811	930	503	322	223
[(CuCl) ₂ (2,3BSTC)]	3424	-	3061	1584	-	810	940	490	334	209
[(CuBr) ₂ (2,3BSTC)]	3416	-	3152	1580	-	823	968	496	331	198

Tableau 3-14 : Principales bandes des spectres infrarouge et infrarouge lointain (cm⁻¹).

4.2.2. Étude de la résonance magnétique nucléaire du proton

Les données des spectres de RMN ^1H (diméthylsulfoxyde D_6) du ligand sont rassemblées dans le tableau 3-15. Nous pouvons confirmer l'absence de signal correspondant à un proton d'un groupement hydroxyle. Les groupements fonctionnels semicarbazone adoptent donc la forme tautomère cétonique comme déjà souligné à partir de la structure cristalline.



Composé	$\delta\text{H}_{\text{cycle}}$ (d)	δH_a (s)	δH_b (s)	δH_c (s)	δH_d (s)	$\delta\text{H}_{\text{NH}_2}$ (s)
2,3BSTCH ₂	7,51(2 H) (superposés)	8,07	8,31	10,34	10,46	6,34(2 H) 6,50(2 H)

Tableau 3-15 : Principaux pics du spectre de RMN ^1H du ligand.

4.2.3. Analyse thermique : DSC

La molécule de ligand comporte dans son diagramme de DSC deux pics endothermiques à 224 et 231 °C. Ceux-ci correspondent à la fusion successive de deux formes polymorphes. Le pic de cristallisation exothermique de la seconde forme polymorphe est peu développé en raison de la proximité des deux endothermes de fusion.

Dans le cas du complexe $[\text{CoCl}(\text{2,3BSTCH}_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$, nous notons un pic endothermique lié au départ de la molécule d'eau de cristallisation à 178 °C. Cependant, un second pic endothermique à 193 °C peut être attribué à une à la fusion du complexe. Cet endotherme est suivi de deux pics de cristallisation très voisins (198 et 200 °C). Les deux polymorphes cristallins formés fondent à 254 °C (endotherme très fin, bien résolu) et à 325 °C

(pic endothermique large et peu intense). Enfin, un premier pic exothermique de décomposition débute à 375 °C.

Un comportement comparable est observé dans le cas du complexe $[\text{NiCl}(\text{2,3BSTCH}_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$: endothermes à 203 et 209 °C, suivis d'un seul pic de cristallisation à 225 °C, avec la fusion du polymorphe cristallin formé à 245 °C. Aucun pic de décomposition n'apparaît avant 400 °C. En revanche, pour le complexe $[\text{NiBr}(\text{2,3BSTCH}_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}$, le diagramme de DSC (Figure 3-19) est très simple : le départ de la molécule d'eau se produit à 139 °C puis la fusion apparaît sous la forme d'un endotherme à 268 °C.

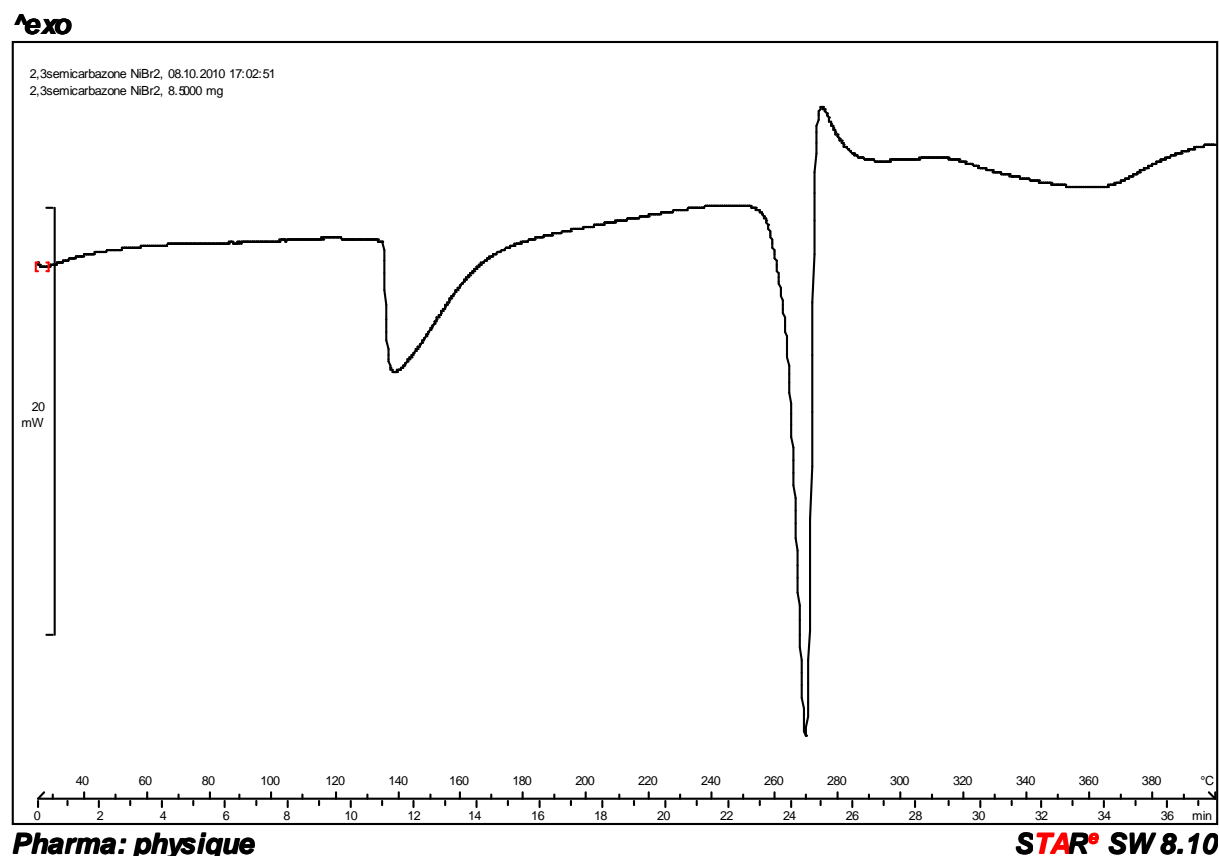


Figure 3-19 : Courbe de DSC pour le complexe $[\text{NiBr}(\text{2,3BSTCH}_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}$.

Les complexes de cuivre montrent des comportements différents. Dans le diagramme du complexe $[(\text{CuCl})_2(\text{2,3BSTC})]$, il n'y a aucun pic endothermique jusqu'à 400 °C. Il apparaît un pic exothermique fin à 226 °C, correspondant à une cristallisation suivi de deux pics exothermiques relativement larges à 258 et 269 °C liés à la décomposition du complexe.

Pour le composé $[(\text{CuBr})_2(2,3\text{BSTC})]$ un pic très fin de cristallisation à 177 °C est suivi de petits pics exothermiques de faible intensité indiquant un début de décomposition.

4.2.4. Propositions de structures

4.2.4.1. Complexes $[\text{CoCl}(2,3\text{BSTCH}_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$, $[\text{NiCl}(2,3\text{BSTCH}_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$

Ces deux complexes présentent la même structure que le complexe $[\text{NiBr}(2,3\text{BSTCH}_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}$ qui a été caractérisé par cristallographie. Ce complexe est constitué de deux motifs chargés, le premier motif $[\text{MCl}(2,3\text{BSTCH}_2)(\text{H}_2\text{O})]^+$ ($\text{M} = \text{Co}$ ou Ni) est chargé positivement et c'est le deuxième ion qui apporte la charge négative sous la forme d'un ion halogénure.

La coordination est effectuée à travers l'atome d'azote de l'imine et l'atome d'oxygène du carbonyle de chaque groupement semicarbazone. Un ion halogénure a été remplacé par une molécule d'eau, celle-ci forme une liaison de coordination avec l'ion métallique, le deuxième anion halogénure reste libre pour apporter la charge négative qui compense la charge positive de l'autre motif [14].

Les analyses élémentaires confirment les structures proposées. Le spectre infra rouge montre la bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ à 1644 (cobalt) et 1674 cm^{-1} (nickel) indiquant que le ligand est bien sous forme cétonique. Par ailleurs, la présence de la bande $\nu(\text{OH})$ à 3356 et 3355 cm^{-1} respectivement confirme l'existence d'une molécule d'eau dans les structures des complexes $[\text{CoCl}(2,3\text{BSTCH}_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$, $[\text{NiCl}(2,3\text{BSTCH}_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$.

Les courbes de DSC montrent le départ de la molécule d'eau liée (avant le point de fusion) à 149 °C pour le complexe $[\text{NiBr}(2,3\text{BSTCH}_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}$ et à 178 °C pour $[\text{CoCl}(2,3\text{BSTCH}_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$.

La structure proposée, semblable à celle de $[\text{NiBr}(2,3\text{BSTCH}_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}$, est donnée à la figure 3-20.

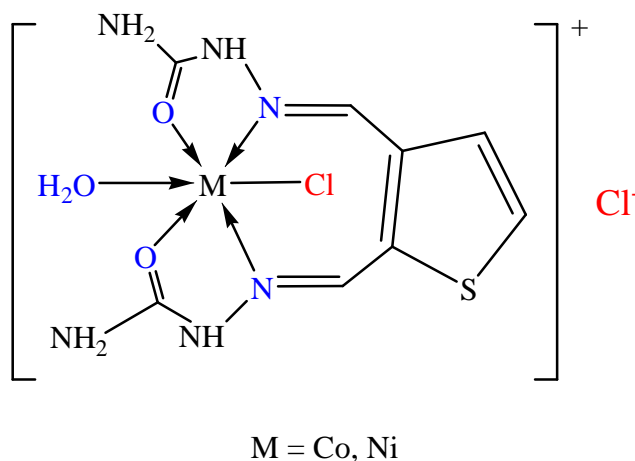


Figure 3-20 : Structure de $[\text{MCl}(2,3\text{BSTCH}_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$.

4.2.4.2. Complexes $[(\text{CuCl})_2(2,3\text{BSTC})]$, $[(\text{CuBr})_2(2,3\text{BSTC})]$

Des structures identiques à celles que nous proposons ci-dessous (Figure 3-21) ont déjà été observées pour des complexes des dérivés de la thiosemicarbazone [20, 21].

Les ions halogénures forment des ponts entre les deux ions cuivre(II). Les nombres d'ondes des vibrations $\nu(\text{M-X})$ à 209 et 198 cm^{-1} respectivement correspondent à des halogénures pontaux. De plus les vibrations $\nu(\text{C=O})$ ont disparu indiquant que les groupements semicarbazones sont sous leur forme énolique et déprotonnés [18].

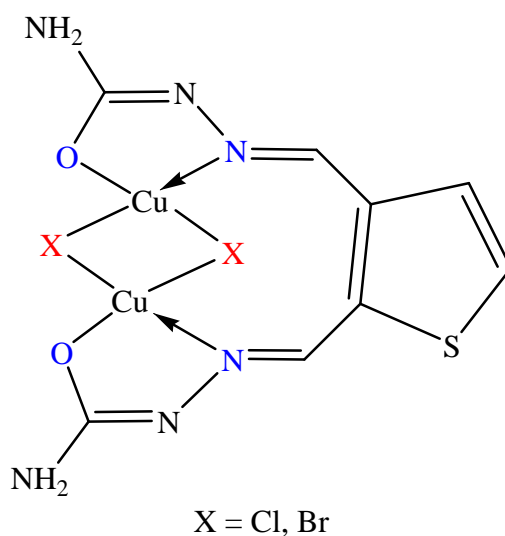
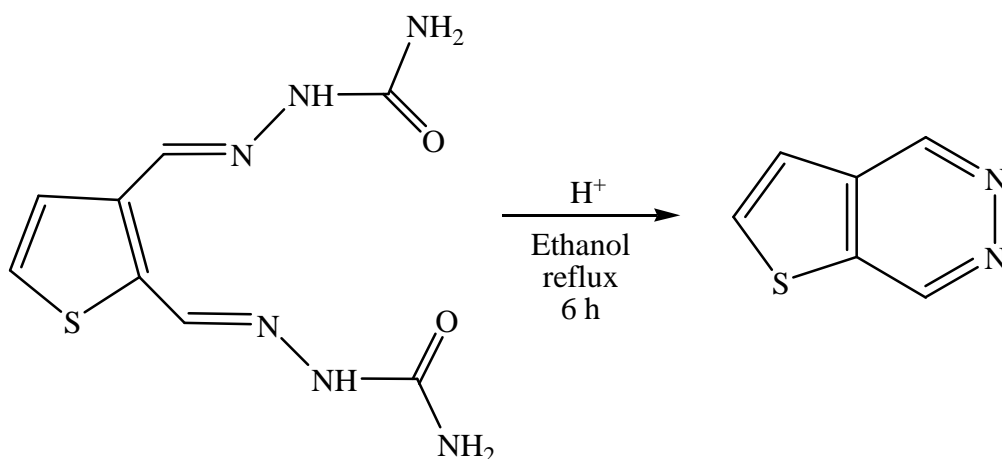


Figure 3-21 : Structure des complexes $[(\text{CuX})_2(2,3\text{BSTC})]$.

4.2.5. Cas particulier du complexe avec le chlorure de zinc anhydre

Le chlorure de zinc hydraté n'a pas conduit, dans nos conditions expérimentales, à la formation d'un complexe. En revanche, la réaction avec le chlorure de zinc anhydre dans l'éthanol à reflux a produit le complexe $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{S}][\text{ZnCl}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S})]$ comme dans le cas de la bis(thiosemicarbazone). Le complexe obtenu a été isolé et ses caractéristiques correspondent à celles décrites dans le chapitre précédent.

Le chlorure de zinc anhydre semble donc jouer le rôle d'un acide de Lewis dans la réaction précédente. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons chauffé le ligand 2,3BSTCH₂ en présence d'acide sulfurique sous reflux de l'éthanol. Après six heures, le solvant est éliminé et le produit obtenu a été recristallisé dans l'éthanol et l'analyse élémentaire et l'étude cristallographique montrent que le produit obtenu est la thiéno-[2,3-*d*]pyridazine comme indiqué dans la réaction ci-dessous.



Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le tableau 3-16 et le tableau 3-17 rassemble les distances et les angles interatomiques. La vue en perspective de la structure cristalline, avec la numérotation des atomes est présentée à la figure 3-22.

Données cristallographiques et physiques	
Composé	thiéno-[2,3- <i>d</i>] pyridazine
Formule brute	C ₆ H ₄ N ₂ S
Système cristallin	Tétragonal
Groupe d'espace	<i>P</i> 43 21 2
Masse molaire ; g.mol ⁻¹	136,17
<i>a</i> (Å)	5,5831(6)
<i>b</i> (Å)	5,5831(6)
<i>c</i> (Å)	19,510(3)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
<i>V</i> ; Å ³	608,15(12)
<i>Z</i>	4
Densité calculée ; g.cm ⁻³	1,487
Dimensions du cristal ; mm	0,39 x 0,28 x 0,11
Coefficient d'absorption (MoK α) ; mm ⁻¹	0,423
Condition d'enregistrement des densités diffractées	
Radiation	MoK α
Limites d'enregistrement en θ ; deg	4,81 à 30,02
Limite des hkl	$-7 \leq h \leq 7, -7 \leq k \leq 5, -27 \leq l \leq 27$
Conditions pour les affinements structuraux limites	
Nombre de réflexions enregistrées avec $I > 2\sigma(I)$	6415
Nombre de variables	67
Schéma de pondération	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,1414P)^2 + 0,00000P]$
<i>R</i>	0,0308
<i>R</i> _w	0,0628

Tableau 3-16 : Conditions d'enregistrement et résultats des affinements de thiéno-[2,3-*d*] pyridazine.

Distances interatomiques (Å)		Angles interatomiques (°)	
C1-N1	1,314	N1-C1-C2	123,13
C1-C2	1,389	C1-C2-C3	124,30
N1-N1#1*	1,354	C1-N1-N1#1	119,73

* Transformation symétrique utilisée pour générer l'atome équivalent N1#1 : *y*, *x*, -*z*+1

Tableau 3-17 : Distances et angles interatomiques de thiéno-[2,3-*d*] pyridazine.

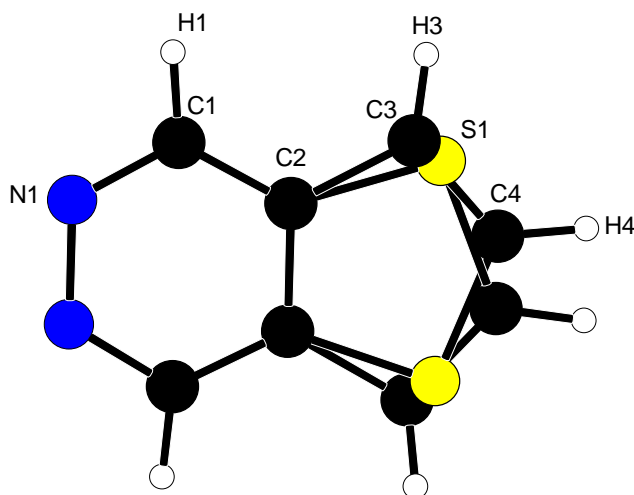


Figure 3-22 : Vue en perspective de la structure cristalline de la thiéno-[2,3-*d*] pyridazine.

La thiéno-[2,3-*d*] pyridazine cristallise dans un système tétragonal avec un groupe d'espace $P 4_3 21 2$ et un nombre de motifs de $Z = 4$ par maille. Sa structure cristalline est constituée d'une demi-molécule et l'autre moitié est définie par symétrie. La molécule est quasiment plane (Figure 3-23), la structure montre également un désordre au niveau du cycle thiophénique avec une probabilité de 50 % de chaque position.

La longueur de la liaison C1-N1 est de 1,314(17) Å, valeur comprise entre celle d'une simple et d'une double liaison, correspondant à une liaison C-N de caractère aromatique et l'ensemble de la molécule est aromatique.



Figure 3-23 : Plan de la thiéno-[2,3-*d*] pyridazine.

La cohésion du cristal est assurée par des liaisons hydrogènes de type C-H...N dont les caractéristiques sont reportés dans le tableau 3-18 et qui sont représentées à la figure 3-24. Ce type de liaisons a déjà été décrit dans la littérature pour des composés semblables [22]. Malgré leur force relative, elles suffisent à maintenir la cohésion du réseau.

D-H...A	$d(\text{H}\dots\text{A})$ (Å)	$d(\text{D}\dots\text{A})$ (Å)	Angle (°)
C1-H1...N1	2,64	3,51	147,11
C4-H4...N1	2,31	3,27	177,97

Tableau 3-18 : Caractéristiques des liaisons hydrogène de la thiéno-[2,3-*d*] pyridazine.

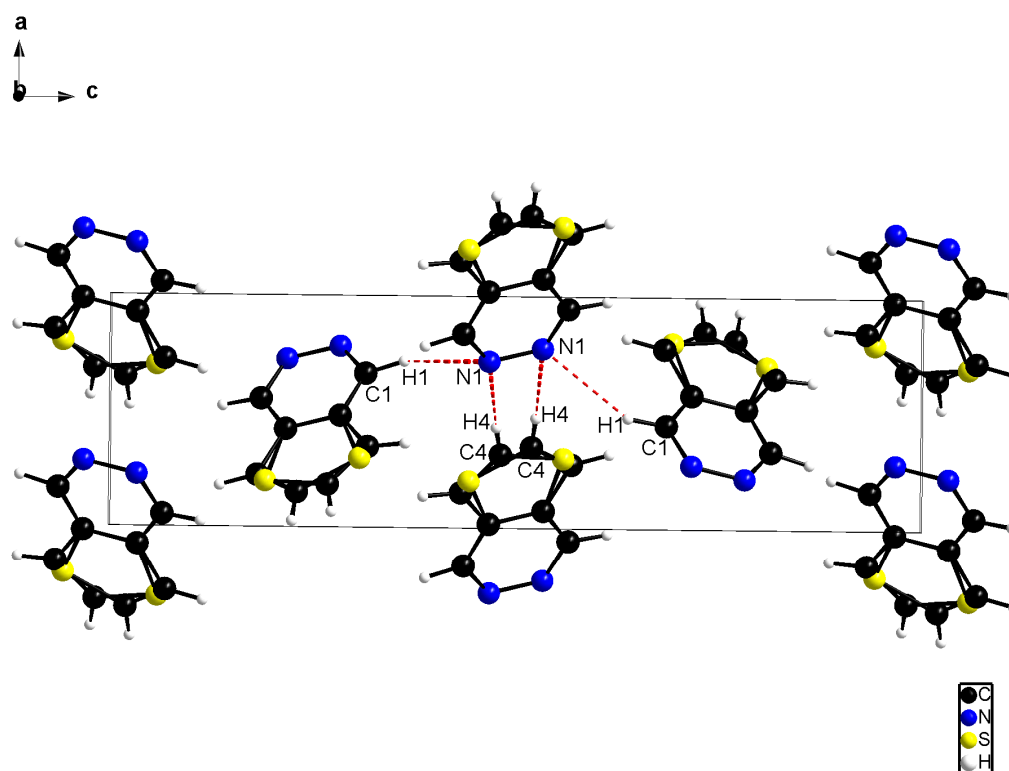


Figure 3-24 : Liaisons hydrogènes dans le réseau cristallin de la thiéno-[2,3-*d*] pyridazine.

Dans le réseau, les molécules sont rangées dans des plans pratiquement orthogonaux entre eux (Figure 3-25).

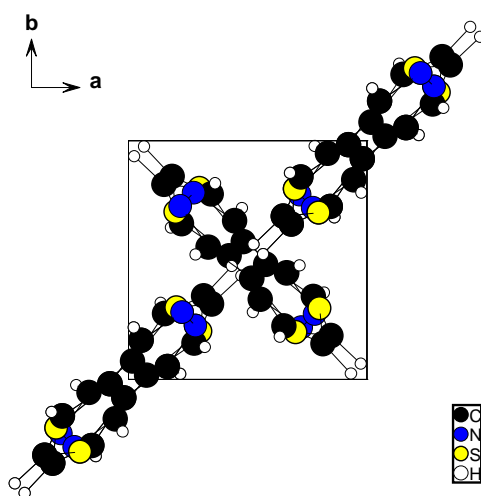


Figure 3-25 : Plans des molécules dans le réseau de la thiéno-[2,3-*d*] pyridazine.

5. CONCLUSION

La semicarbazone bifonctionnelle montre une aptitude de complexation avec les métaux de transition plus importante que celle de la semicarbazone monofonctionnelle. Cela se traduit, entre autres, par le fait que les complexes synthétisés avec la 3STCH sont moins nombreux. Ainsi, nous n'avons pas pu synthétiser les complexes de 3STCH avec le cobalt(II) et le zinc(II). A l'inverse, nous les avons isolés et caractérisés avec la 2,3BSTCH₂. Avec les deux ligands, il ne nous a pas été possible d'obtenir des complexes de cadmium(II).

Les complexes de nickel [NiX₂(3STCH)₂] sont octaédriques. Les complexes [NiX(2,3BSTCH₂)(H₂O)]X sont également octaédriques mais l'halogénure a été remplacé par une molécule d'eau. L'halogénure libre restant est lié à la partie complexe par des liaisons hydrogène.

Les complexes de cuivre de 2,3BSTCH₂ sont binucléaires et les deux groupements semicarbazone sont déprotonnés. En revanche, les complexes de 3STCH avec le cuivre ont une géométrie tétraédrique et le ligand n'est pas déprotonné.

Globalement, les semicarbazones conduisent plus difficilement à des complexes que les thiosemicarbazones correspondantes. Ce fait n'est pas spécifique à la série que nous étudions. En effet, les descriptions de complexes de semicarbazones ou de bis(semicarbazones) sont peu fréquentes dans la littérature en série hétérocyclique. La plupart des complexes décrits montre une participation de l'hétéroatome ou d'un groupement fonctionnel adéquat (hydroxyle par exemple) à la coordination ce qui est impossible dans notre cas avec un groupement fonctionnel situé en position 3.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.S. Casas, M.S. García-Tasende, J. Sordo, *Coord. Chem. Rev.* 209 (2000) 197-261.
- [2] F.J. Barros-Garcia, F. Luna-Giles, M.A. Maldonado-Rogado, E. Vinuelas-Zahinos, *Polyhedron* 24 (2005) 2972–2980.
- [3] K. B. Gudasi, S. A. Patil, R. S. Vadavi, R. V. Shenoy, M. Nethaji, S. W. A. Bligh, *Inorganica Chimica Acta* 359 (2006) 3229–3236.
- [4] V. Mahalingam, N. Chitrapriya, F. R. Fronczek, K. Natarajan, *Polyhedron* 27 (2008) 2743–2750.
- [5] T.A. Reena, E.B. Seenaa, M.R. Prathapachandra Kurup, *Polyhedron* 27 (2008) 1825-1831.
- [6] A. Sreekanth, U.L. Kala, C. R. Nayar, M. R. Prathapachandra Kurup, *Polyhedron* 23 (2004) 41–47.
- [7] E. López-Torres, M. A. Mendiola, C. J. Pastor, *Polyhedron* 28 (2009) 221–226.
- [8] Z. Afrasiabi, E. Sinn, W. Lin, Y. Ma, C. Campana, S. Padhye, *J. Inorg. Biochem.* 99 (2005) 1526–1531.
- [9] M.R. Prathapachandra Kurup, B. Varghese, M. Sithambaresan, S. Krishnan, S. R. Sheeja, E. Suresh, *Polyhedron* 30 (2011) 70–78.
- [10] G. Ibrahim, E. Chebli, M.A. Khan, G.M. Bouet, *Transition Met. Chem.* 24 (1999) 294-298.
- [11] V.L. Siji, M.R. Sudarsanakumar, S. Suma, *Polyhedron* 29 (2010) 2035–2040.
- [12] A. Trzesowska, *J. Mol. Struct.* 917 (2009) 125–132.
- [13] H. Beraldo, R. Lima, L. R. Teixeira, A. A. Moura, Douglas X. West, *J. Mol. Struct.* 559 (2001) 99-106.
- [14] G.J. Palenik, D. W. Wester, *Inorg. Chem* 17 (1978) 864-870.
- [15] M. Akbar Ali, A. H.Mirza, C. Y.Yee, H. Rahgeni, P. V. Bernhardt, *Polyhedron* 30 (2011) 542-548.
- [16] T.A. Reena, M. R. P. Kurup, *Spectrochim. Acta A* 76 (2010) 322–327.
- [17] G. Ibrahim, M.A. Khan, P. Richomme, O. Benali-Baitich, G. Bouet, *Polyhedron* 16 (1997) 3455-3461.
- [18] U.L. Kala, S. Suma, M.R. Prathapachandra Kurup, Suja Krishnan, R. P. John, *Polyhedron* 26 (2007) 1427–1435.
- [19] P. F. Lee, J. D. Ranford, C. T. Yang, D. Fan, J. J. Vittal, J. D. Ranford, *Polyhedron* 22 (2003) 2781-2786.
- [20] P.F. Rapheal, E. Manoj, M.R. Prathapachandra Kurup, *Polyhedron* 26 (2007) 818–828.
- [21] M. Joseph, M. Kuriakose, M.R. Prathapachandra Kurup, E. Suresh, A. Kishore, S. G. Bhat, *Polyhedron* 25 (2007) 61-70.
- [22] S. F. Alshahateet, R. Bishop, D. C. Craig, M. L. Scudder, *Cryst. Growth Des.* 4 (2004) 837-844.

Chapitre 4

Les oximes et leurs complexes

1. INTRODUCTION

Le groupement fonctionnel oxime a été très largement étudié dans la littérature. Il est connu par son aptitude de complexation tant pour les aldoximes que pour les cétoximes. Les ligands portant un groupement fonctionnel oxime lié à un hétérocycle conduisent à de nombreux complexes. Parmi ceux-ci, les hétérocycles avec une fonction oxime (dérivant d'un aldéhyde ou d'une cétone) située en position 2 sont les plus nombreux [1, 2].

Dans ce chapitre, nous décrivons la thiophène-3-carboxaldéhyde oxime donc monofonctionnelle et la thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde bis(oxime) bifonctionnelle. En effet, ces composés n'ont pratiquement pas été décrits comme ligands engagés dans des complexes métalliques.

Les oximes d'une manière générale et les oximes bifonctionnelles plus particulièrement sont sujettes à des réarrangements. Dans notre cas, nous n'avons observé qu'un seul cas en présence de bromure de nickel(II).

2. SYNTHESSES

2.1. Synthèse des ligands

2.1.1. Thiophène-3-carboxaldéhyde oxime (3TCOH)

La structure de l'oxime du thiophène-3-carboxaldéhyde (3TCOH) est présentée à la figure 4-1. Ce ligand a été préparé par réaction en proportions équimolaires du thiophène-3-carboxaldéhyde et de l'hydroxylamine. L'hydroxylamine a été libérée par action de l'hydroxyde de potassium sur le chlorure d'hydroxylammonium, dans le méthanol. Le chlorure d'hydroxylammonium (0,6 g ; 9 mmol, 10 mL) est mis en contact avec l'hydroxyde de potassium (0,5 g ; 9 mmol, 10 mL) pendant 10 minutes, le chlorure de potassium précipite puis il est éliminé par filtration, l'hydroxylamine est ainsi libérée.

A cette solution est additionné le thiophène-3-carboxaldéhyde (1 g ; 9 mmol, 10 mL, éthanol) en présence d'acide acétique pur (1 mL) puis le mélange est porté à 30 C° pendant 20 heures. Après refroidissement à température ambiante, la solution est concentrée sous pression réduite et de petits cristaux blancs précipitent [3, 4]. L'oxime est recristallisée dans un mélange de 75 % d'éthanol et de 25 % d'eau distillée. Des monocristaux translucides sont obtenus.

L'analyse par spectroscopie de masse montre un pic majoritaire à $m/z = 128,09$ correspondant à $[M+H]^+$, donc la masse molaire moléculaire du ligand est 127 g.mol^{-1} , confirmant ainsi les données analytiques.

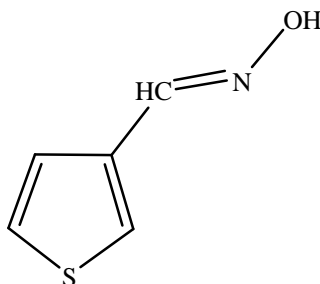


Figure 4-1 : Structure de l'oxime du thiophène-3-carboxaldéhyde (3TCOH).

2.1.2. Bis(oxime) du thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde (2,3BTCOH₂)

Cette bis(oxime) a été préparée par la réaction du thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde et de l'hydroxylamine dans un rapport molaire 1 : 2. L'hydroxylamine a été libérée comme indiqué ci-dessus. A la solution méthanolique d'hydroxylamine, est additionné le thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde (1 g ; 7 mmol, 15 mL, éthanol), le mélange est porté à 30 C° pendant 24 h. Après refroidissement à température ambiante, la solution est concentrée sous pression réduite puis de petits polycristaux précipitent. La figure 4-2 montre la structure de la bis(oxime) du thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde [5].

Le spectre de masse de ce ligand confirme les données analytiques avec un pic majoritaire à $192,99 \text{ g.mol}^{-1}$ correspondant au pic moléculaire plus un ion de sodium $[M + Na]^+$.

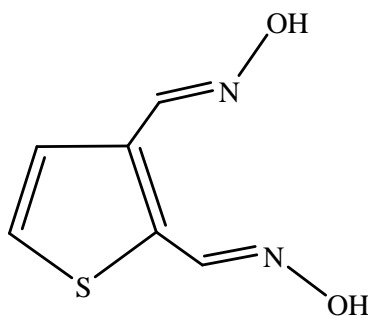


Figure 4-2 : Structure la bis(oxime) du thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde (2,3BTCOH₂).

2.1.3. 2-acétamido-3-carboxaldoxime thiophène

Le groupement oxime peut subir un réarrangement, notamment en présence de protons ou d'un acide de Lewis pour donner l'amide et ce réarrangement est connu comme réarrangement de Beckmann [6-9]. Il peut aussi subir un autre type de réarrangement en présence de catalyseurs métalliques (schéma 1-4) [8].

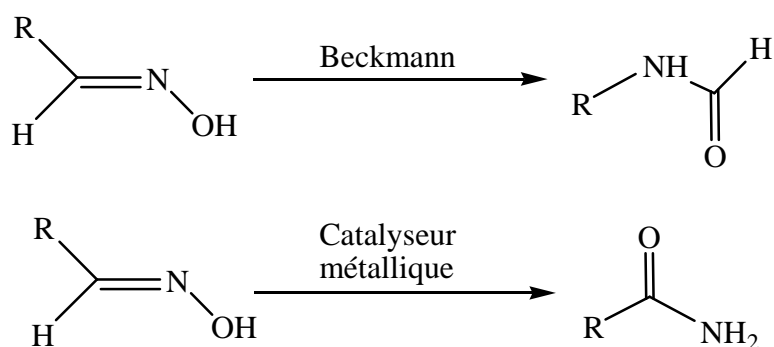


Schéma 4-1 : Réarrangements des oximes.

L'isomérisation des oximes, en présence de certains catalyseurs, a été décrite dans la littérature. En 1961, L. FIELD *et al* ont décrit l'isomérisation d'oximes (par exemple, la benzaldoxime) pour donner l'amide correspondant, en présence d'acétate de nickel tétrahydraté, de carbonate de nickel ou d'autres dérivés métalliques (sels divers, oxydes...). Ils suggèrent que la benzaldoxime peut former un ion complexe intermédiaire avec le catalyseur dans le cas où l'oxime réagit comme un acide. Ils ont également constaté que l'effet catalytique apparaît avec certains métaux, avec leurs oxydes ou leurs sels

d'acides faibles mais que les sels d'acides forts (par exemple le chlorure cuivrique) n'ont aucun effet catalytique [10]. En 1973, J. Bourguignon *et al.* ont synthétisé la bis(oxime) du thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde et ils ont décrit l'isomérisation des deux groupements oxime en amide simultanément, en présence d'un léger excès de carbonate de sodium [5]. A notre connaissance, il n'y a pas de mécanisme proposé dans la littérature pour le réarrangement d'une seule fonction pour une bis(oxime). L'article le plus récent sur ce sujet se limite également à des monoximes [11].

Dans notre cas, la bis(oxime) du thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde subit, en présence de bromure de nickel(II) une isomérisation du groupement oxime en position 2 uniquement pour donner la 2-acétamido 3-carboxaldoxime thiophène (Figure 4-3).

La 2-acétamido-3-carboxaldoxime thiophène est obtenue par la réaction de la bis(oxime) du thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde (2,3BTCOH₂) (0,43 g ; 2,5 mmol, 15 mL, éthanol) avec le bromure de nickel anhydre NiBr₂ (0,59 g ; 2,5 mmol, 15 mL, eau) sous reflux pendant 6 heures, la solution est concentrée sous pression réduite, le produit précipite puis il est filtré et recristallisé dans l'éthanol ; des cristaux jaune pâle ont été obtenus.

Le spectre infrarouge montre l'apparition d'une nouvelle bande de vibration à 1646 cm⁻¹ qui correspond à $\nu(\text{C}=\text{O})$. De plus, la bande $\nu(\text{O}-\text{H})$ est déplacée vers 3172 cm⁻¹ au lieu de 3124 cm⁻¹ environ dans la bis(oxime). Le spectre RMN confirme la disparition d'un groupement OH et l'apparition d'un groupement NH₂. Les signaux des protons de l'hétérocycle sont à 7,32 et 7,91 ppm, les deux protons de NH₂ résonnent à 7,60 ppm, le proton de CH=N est à 8,51 ppm, et le déplacement chimique du proton de l'hydroxyle est de 11,30 ppm.

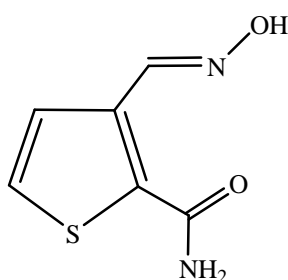


Figure 4-3 : Structure de la 2-acétamido-3-carboxaldoxime thiophène.

2.2. Synthèse des complexes

2.2.1. Synthèse des complexes de 3TCOH

2.2.1.1. Complexes $[CoCl_2(3TCOH)_4]$ et $[CoBr_2(3TCOH)_4]$

Le complexe $[CoCl_2(3TCOH)_4]$ est préparé en versant une solution éthanolique (20 mL) de 3TCOH (1,27 g ; 10 mmol), dans une solution éthanolique de chlorure de cobalt(II) $CoCl_2 \cdot 6 H_2O$ (0,64 g ; 2,5 mmol, 15 mL), dans un rapport molaire sel métallique/ligand de 1 à 4. Le mélange est porté à reflux de l'éthanol pendant 24 h, puis la solution est laissée au repos à température ambiante pendant une semaine, le complexe cristallise. Il est filtré et lavé à l'éthanol puis séché. Il est recristallisé dans l'éthanol et des cristaux orange ont été obtenus.

De la même manière, le complexe $[CoBr_2(3TCOH)_4]$ a été préparé à partir d'un mélange de 3TCOH (1,27 g ; 10 mmol, 20 mL éthanol), et de $CoBr_2$ (0,59 g ; 2,5 mmol, 15 mL, éthanol). Il est recristallisé dans l'éthanol et conduit à des cristaux orange.

2.2.1.2. Complexes $[NiCl_2(3TCOH)_4]$ et $[NiBr_2(3TCOH)_4]$

Le complexe $[NiCl_2(3TCOH)_4]$ est préparé par addition de 20 mL de 3TCOH (1,27 g ; 10 mmol, éthanol), dans une solution de chlorure de nickel (II) $NiCl_2 \cdot 6 H_2O$ (0,64 g ; 2,5 mmol, 15 mL, éthanol) dans un rapport molaire sel métallique/ligand de 1 à 4. Le mélange est porté à reflux de l'éthanol pendant 24 h. Après une semaine de repos à température ambiante, le complexe cristallise. Il est ensuite isolé selon le mode habituel, il est recristallisé dans l'éthanol, des cristaux verts ont été obtenus.

Le complexe $[NiBr_2(3TCOH)_4]$ a été préparé de manière identique par addition d'une solution de 20 mL de 3TCOH (1,27 g ; 10 mmol, éthanol) à une solution de $NiBr_2$ (0,59 g ; 2,5 mmol, 15 mL, éthanol), il est recristallisé dans l'éthanol, des cristaux verts ont été obtenus.

2.2.1.3. Complexe $[CuCl_2(3TCOH)_4]$

La synthèse du complexe $[CuCl_2(3TCOH)_4]$ est réalisée par addition de 20 mL de solution de 3TCOH (1,27 g ; 10 mmol, éthanol), à la solution éthanolique de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,46 g ; 2,5 mmol, 15 mL), le mélange est maintenu à 30° pendant 6 heures puis la solution est laissée cinq jours à température ambiante, des cristaux verts ont été formés.

2.2.1.4. Complexe $[CuBr_2(3TCOH)_2]$

Ce complexe est obtenu par l'addition de 20 mL de 3TCOH (1,27 g ; 10 mmol, éthanol), à une solution de $CuBr_2$ (1,2 g ; 5 mmol; 15mL, éthanol), dans un rapport molaire sel métallique/ligand de 1 à 2. Le mélange est porté à température ambiante de l'éthanol, un précipité rouge orangé est apparu après 3 heures d'agitation.

2.2.1.5. Complexe $[CdCl_2(3TCOH)]_2$

Une solution de 3TCOH (0,64 g ; 5 mmol, 15 mL, éthanol), est ajoutée à une solution de $CdCl_2$ (0,99 g ; 5 mmol, 15 mL, éthanol), dans un rapport molaire sel métallique/ligand de 1 à 1. Le mélange est laissé à température ambiante pendant 6 heures sous agitation. La solution est concentrée sous pression réduite et un précipité blanc est obtenu. Il est isolé et purifié selon le mode habituel.

2.2.1.6. Complexe $[CdBr_2(3TCOH)]_2$

La solution éthanolique de $CdBr_2$ (1,46g ; 5 mmol, 10 mL) est additionnée à une solution éthanolique de 3TCOH (0,64 g ; 5 mmol, 15 mL), le mélange est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 8 heures. La solution est concentrée sous pression réduite et un précipité blanc est obtenu.

Le tableau 4-1 regroupe les données analytiques pour le ligand 3TCOH et ses complexes.

Composé	Couleur	Rendement (%)	Point de fusion (C°)	Analyse élémentaire expérimentale (calculée)		
				C (%)	H (%)	N (%)
3TCOH	Blanc	86	129	46,97 (47,23)	3,79 (3,96)	10,68 (11,01)
[CoCl ₂ (3TCOH) ₄]	orange	70	-	37,66 (37,62)	3,06 (3,16)	8,81 (8,77)
[CoBr ₂ (3TCOH) ₄]	Orange foncé	67	-	32,76 (33,02)	2,76 (2,77)	7,56 (7,70)
[NiCl ₂ (3TCOH) ₄]	Vert foncé	74	-	37,83 (37,64)	3,17 (3,16)	8,70 (8,78)
[NiBr ₂ (3TCOH) ₄]	Vert	71	-	33,36 (33,30)	2,73 (2,77)	7,77 (7,70)
[CuCl ₂ (3TCOH) ₄]	Vert	81	-	37,54 (37,35)	2,96 (3,13)	8,83 (8,71)
[CuBr ₂ (3TCOH) ₂]	Rouge orangé	78	-	24,43 (25,14)	2,12 (2,11)	5,71 (5,86)
[CdCl ₂ (3TCOH) ₂]	Blanc	66	-	18,53 (19,43)	1,63 (1,62)	4,26 (4,51)
[CdBr ₂ (3TCOH) ₂]	Blanc	62	-	14,38 (15,04)	0,94 (1,26)	3,24 (3,51)

Tableau 4-1 : Données analytiques pour le ligand 3TCOH et ses complexes.

2.2.2. Synthèse des complexes de 2,3BTCOH₂

2.2.2.1. Complexe [NiCl₂(2,3BTCOH₂)]

Le complexe [NiCl₂(2,3BTCOH₂)] est préparé par addition de 20 mL de solution de 2,3BTCOH₂ (0,85 g ; 5 mmol, éthanol), dans une solution de chlorure de nickel (II) NiCl₂·6 H₂O (1,3 g ; 5 mmol, 15 mL, éthanol) dans un rapport équimolaire. Le mélange est porté à température ambiante et un précipité vert est apparu après 6 heures. Il est ensuite filtré et lavé par l'éthanol et isolé selon le mode habituel.

2.2.2.2. Complexe [CuCl₂(2,3BTCOH₂)]

La synthèse du complexe [CuCl₂(2,3BTCOH₂)] est réalisée par addition de 15 mL de solution de 2,3BTCOH₂ (0,85 g ; 5 mmol, éthanol), à la solution éthanolique de CuCl₂,

2H₂O (0,91 g ; 5 mmol; 15 mL), le complexe précipite après une heure, le mélange est maintenu à température ambiante pendant 3 heures puis le complexe est isolé et lavé.

2.2.2.3. Complexe [CuBr(2,3BTCOH)]₂

Ce complexe est obtenu par l'addition de 15 mL d'une solution de 2,3BTCOH₂ (0,85 g ; 5 mmol, éthanol), à une solution de CuBr₂ (1,2 g ; 5 mmol, 15 mL éthanol), le complexe précipite après 3 heures et la solution est portée à température ambiante pendant 5 heures, puis le complexe est isolé selon le mode opératoire habituel indiqué ci-dessus.

2.2.2.4. Complexe [CdBr₂(2,3BTCOH₂)]

La solution éthanolique de CdBr₂ (1,46 g ; 5 mmol, 10 mL) est additionnée à une solution éthanolique de 2,3BTCOH₂ (0,85 g ; 5 mmol, 15 mL), le complexe commence à précipiter après 3 heures, le mélange est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 5 heures.

Les données analytiques pour le ligand 2,3BTCOH₂ et ses complexes sont rassemblées dans le tableau 4-2.

Composé	Couleur	Rendement (%)	Point de fusion (C°)	Analyse élémentaire expérimentale (calculée)		
				C (%)	H (%)	N (%)
2,3BTCOH ₂	Blanc	83	-	42,09 (42,34)	3,47 (3,55)	16,43 (16,46)
[NiCl ₂ (2,3BTCOH ₂)]	Vert foncé	69	-	23,97 (24,04)	2,41 (2,02)	9,02 (9,34)
[CuCl ₂ (2,3BTCOH ₂)]	Brique-foncé	79	-	24,69 (23,66)	1,82 (1,99)	9,26 (9,20)
[CuBr(2,3BTCOH)] ₂	Brique	75	-	23,55 (23,05)	2,01 (1,61)	8,65 (8,96)
[CdBr ₂ (2,3BTCOH ₂)]	Blanc	64	-	16,69 (16,29)	1,37 (1,37)	6,53 (6,33)

Tableau 4-2 : Données analytiques pour le ligand 2,3BTCOH₂ et ses complexes.

3. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

3.1. Etude cristallographique des ligands

Les oximes existent également sous deux configurations : *cis* et *trans*. Le plus souvent l'une de ces configurations est nettement favorisée notamment lorsqu'elle est stabilisée par la présence d'une liaison hydrogène [12]. Ainsi, la configuration à l'état solide dépend de la structure portant la (les) fonction(s) oxime. Il a également été montré que le solvant de cristallisation pouvait influencer sur la configuration, notamment dans le cas de dioximes comme la 2-thiényl glyoxime [13, 14]. De plus, il a été prouvé qu'un milieu acide favorise le passage d'une configuration à une autre [14]. Nous avons observé dans les chapitres précédents des désordres au niveau du cycle thiophénique mais pas au niveau des groupements fonctionnels, dans ce chapitre, nous tiendrons compte en plus de cette possibilité de désordre liée aux deux configurations *cis* et *trans*.

3.1.1. Structure de l'oxime du thiophène-3-carboxaldéhyde (3TCOH)

Les monocristaux de la 3TCOH ont été préparés par recristallisation dans un mélange d'éthanol et d'eau (75 % / 25 %). Des cristaux en forme d'écailles transparentes ont été obtenus. Plusieurs essais d'analyse par RX ont été faits en modifiant notamment la température, mais les résultats montrent toujours des désordres statiques pour les atomes de soufre du cycle thiophénique pour trois molécules sur quatre dans la maille. Finalement, la structure cristalline de 3TCOH est constituée de quatre molécules indépendantes dont trois subissent un désordre au niveau du cycle thiophénique qui ne permet pas de déterminer avec une précision suffisante les positions des atomes dans la structure comme le montre la figure 4-4. C'est pourquoi, la structure de cette molécule ne sera pas détaillée ici. Les quatre molécules présentent une configuration *cis*.

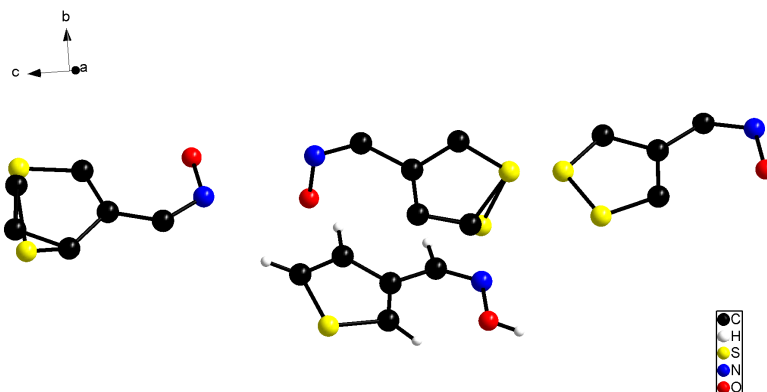


Figure 4-4 : Molécules indépendantes de l'oxime du thiophène-3-carboxaldéhyde (3TCOH).

La 3TCOH cristallise dans un système orthorhombique avec un groupe d'espace $P 21 a b$ (29). La structure de la molécule non désordonnée seule est donnée à la figure 4-5, les longueurs des liaisons O1-N1, N1-C5 sont 1,379 et 1,209 Å respectivement correspondant à une simple liaison O1-N1 et une double liaison N1-C5 confirmant la présence du groupement oxime [15]. La 3TCOH présente une géométrie plane et la liaison O1-N1 est en position *cis* par rapport à la double liaison C5=N1.

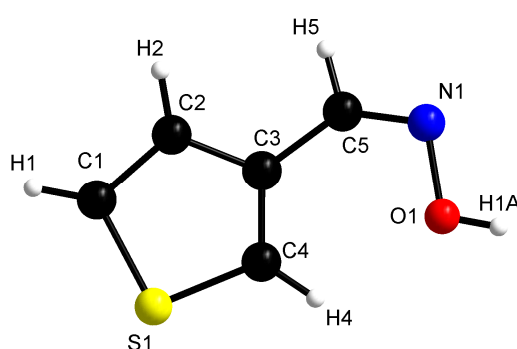


Figure 4-5 : Molécule sans désordre de l'oxime du thiophène-3-carboxaldéhyde (3TCOH).

Les résultats des analyses élémentaires, les spectres infra rouge et de RMN confirment aussi la structure du ligand.

3.1.2. Structure de 2,3BTCOH₂

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont rassemblées dans le tableau 4-3 et le tableau 4-4 donne les distances et les angles interatomiques. Le ligand cristallise dans un système monoclinique avec un groupe d'espace $C 2/c$ avec huit motifs par maille ($Z = 8$). La structure cristalline, avec la numérotation des atomes est présentée à la figure 4-6.

Données cristallographiques et physiques	
Composé	2,3BTCOH ₂
Formule brute	C ₆ H ₆ N ₂ O ₂ S
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$C 2/c$
Masse molaire ; g.mol ⁻¹	170,19
a (Å)	24,1796(7)
b (Å)	4,2236(10)
c (Å)	15,7219(4)
α (°)	90
β (°)	114,109(2)
γ (°)	90
V ; Å ³	1465,54(7)
Z	8
Densité calculée ; g.cm ⁻³	1,543
Dimensions du cristal ; mm	0,83 x 0,13 x 0,10
Coefficient d'absorption (MoK α) ; mm ⁻¹	0,387
Condition d'enregistrement des densités diffractées	
Radiation	MoK α
Limites d'enregistrement en θ ; deg	1,85 à 31,09
Limite des hkl	$-34 \leq h \leq 34, -5 \leq k \leq 5, -22 \leq l \leq 22$
Conditions pour les affinements structuraux limites	
Nombre de réflexions enregistrées avec $I > 2\sigma(I)$	10892
Nombre de variables	102
Schéma de pondération	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,1414P)^2 + 0,00000P]$
R	0,0765
Rw	0,2130

Tableau 4-3 : Conditions d'enregistrement et résultats des affinements de 2,3BTCOH₂.

Distances interatomiques (Å)		Angles interatomiques (°)	
C5-N1	1,279	N1-C5-C3	120,44
C6-N2	1,290	N2-C6-C4	129,10
N1-O1	1,404	C5-N1-O1	111,09
N2-O2	1,378	C6-N2-O2	112,41
C1-S1	1,688	C1-S1-C4	92,10

Tableau 4-4 : Distances et angles interatomiques de 2,3BTCOH₂.

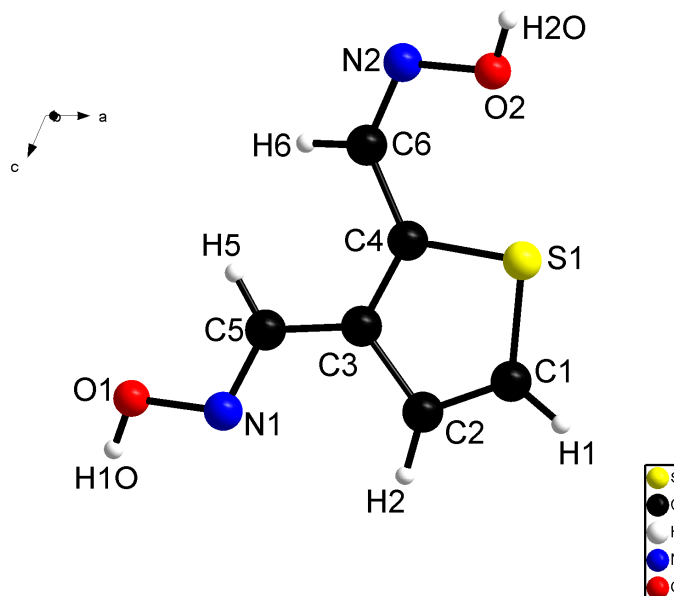


Figure 4-6 : Vue en perspective et numérotation de 2,3BTCOH₂.

Les longueurs des liaisons C5-N1 et C6-N2 sont égales à 1,279 Å et 1,290 Å respectivement et elles correspondent à des doubles liaisons carbone-azote [16].

La molécule est quasiment plane avec des déviations de N1 et O1 de 0,25 et 0,21 Å respectivement (figure 4-7). Dans le groupement fonctionnel oxime en position 2, nous observons une géométrie *cis* autour de la double liaison carbone-azote C6-N2. En revanche, nous notons une géométrie *trans* autour de la double liaison C5-N1 dans le groupement oxime en position 3.

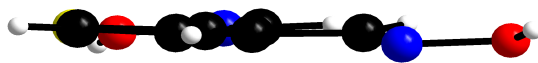


Figure 4-7 : Plan de la molécule de 2,3BTCOH₂.

La cohésion du cristal est assurée par la présence des liaisons hydrogène intermoléculaires présentées dans le tableau 4-5 et la figure 4-8.

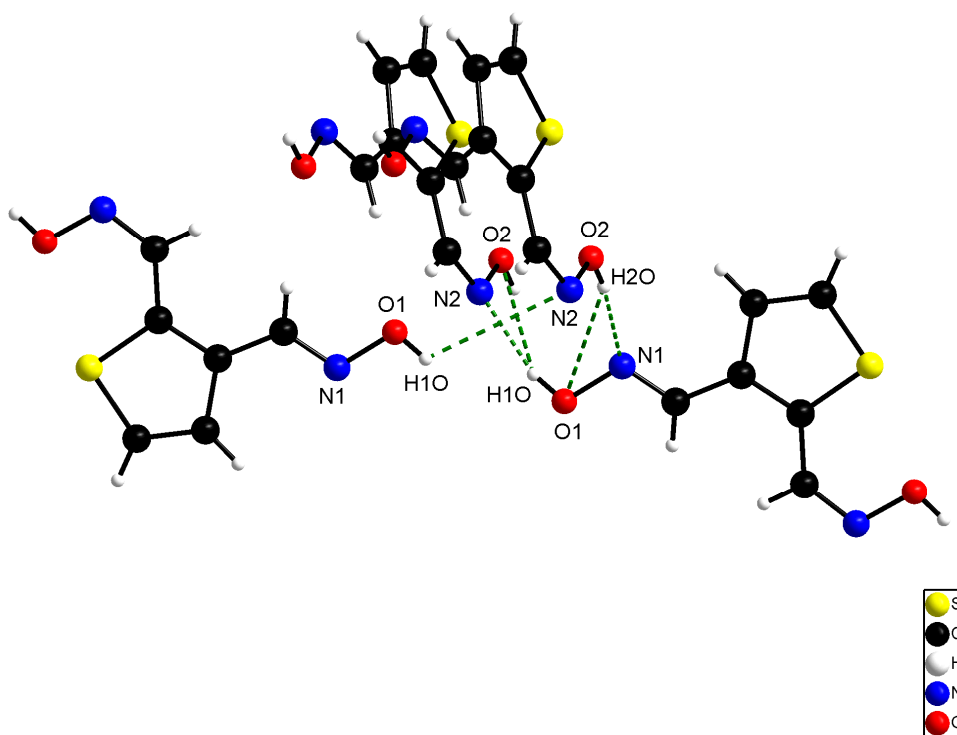


Figure 4-8 : Liaisons hydrogène intermoléculaires dans le cristal de 2,3BTCOH₂.

L'empilement des molécules dans le réseau cristallin est sous forme de doubles chaînes parallèles en zigzags selon l'axe c. Ces doubles chaînes, au nombre de 4 par maille, sont stabilisées par les liaisons hydrogène mentionnées dans le tableau 4 -5. En face, symétriquement au plan médian parallèle à l'axe b se situe une autre chaîne double. Ces deux chaînes symétriques sont elles-mêmes stabilisées grâce à des liaisons hydrogène faibles. Chaque molécule de la chaîne échange une liaison hydrogène (H1O...N2) avec une des molécules de la chaîne symétrique.

D-H...A	$d(\text{H}\dots\text{A})$	$d(\text{D}\dots\text{A})$	Angle
O2-H2O...O1	2,86	3,56	145,08
O2-H2O...N1	1,97	2,78	169,54
O1-H1O...O2	2,83	3,52	142,05
O1-H1O...N2	2,00	2,80	164,42
O1-H1O...N2	3,16	3,55	112,23

Tableau 4-5 : Longueurs (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène intermoléculaires de 2,3BTCOH₂.

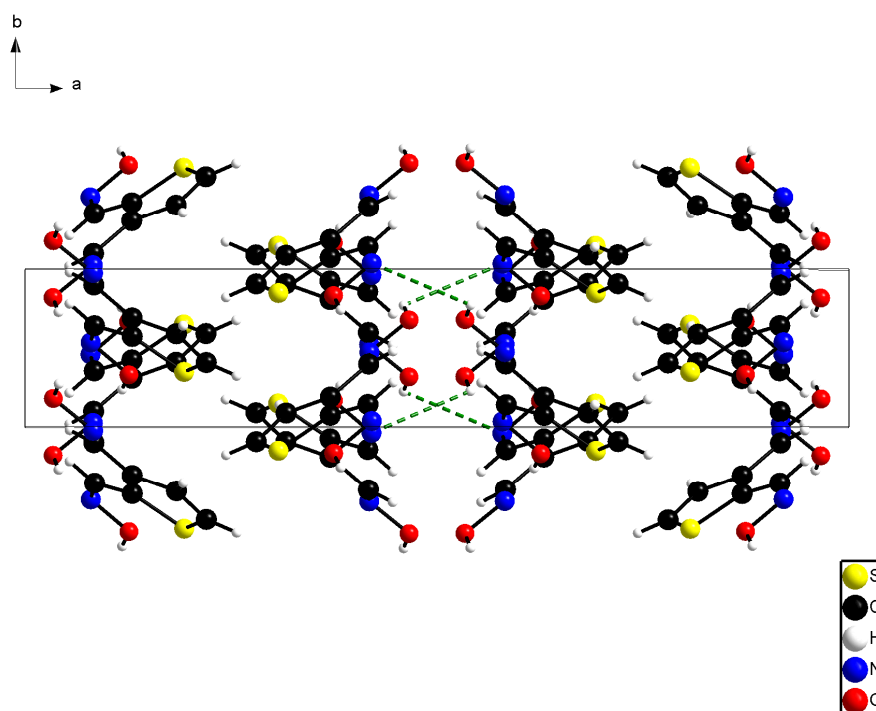


Figure 4-9 : Empilement des molécules de 2,3BTCOH₂ dans le réseau cristallin.

3.1.3. Structure de la 2-acétamido-3-carboxaldoxime thiophène.

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le tableau 4-6 et le tableau 4-7 rassemble les distances et les angles interatomiques.

Ce composé cristallise dans un système triclinique avec un groupe d'espace *P*-1 et deux motifs par maille (*Z* = 2). La structure cristalline, avec la numérotation des atomes est présentée à la figure 4-10.

Données cristallographiques et physiques	
Composé	2-acétamido-3-carboxaldoxime thiophène.
Formule brute	C ₆ H ₆ N ₂ O ₂ S
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1
Masse molaire ; g.mol ⁻¹	170,19
a (Å)	4,9593(3)
b (Å)	5,8203(5)
c (Å)	12,9937(7)
α (°)	84,979(4)
β (°)	86,753(5)
γ (°)	84,647(6)
V ; Å ³	371,54(4)
Z	2
Densité calculée ; g.cm ⁻³	1,521
Dimensions du cristal ; mm	0,44 x 0,12 x 0,07
Coefficient d'absorption (MoKα) ; mm ⁻¹	0,382
Condition d'enregistrement des densités diffractées	
Radiation	MoKα
Limites d'enregistrement en θ ; deg	3,53 à 30,00
Limite des hkl	-6 ≤ h ≤ 6, -8 ≤ k ≤ 8, -18 ≤ l ≤ 18
Conditions pour les affinements structuraux limites	
Nombre de réflexions enregistrées avec I > 2σ(I)	14013
Nombre de variables	124
Schéma de pondération	w = 1/[σ ² (Fo ²)+(0,1414P) ² +0,00000P]
R	0,0534
Rw	0,1181

Tableau 4-6 : Conditions d'enregistrement et résultats des affinements de la 2-acétamido-3-carboxaldoxime thiophène.

Distances interatomiques (Å)		Angles interatomiques (°)	
C5-N1	1,273	N1-C5-C3	119,40
C6-O2	1,240	O2-C6-N2	122,03
C6-N2	1,335	O2-C6-C4	120,98
N1-O1	1,398	N2-C6-C4	116,99
		C5-N1-O1	111,70

Tableau 4-7 : Distances et angles interatomiques de la 2-acétamido-3-carboxaldoxime thiophène.

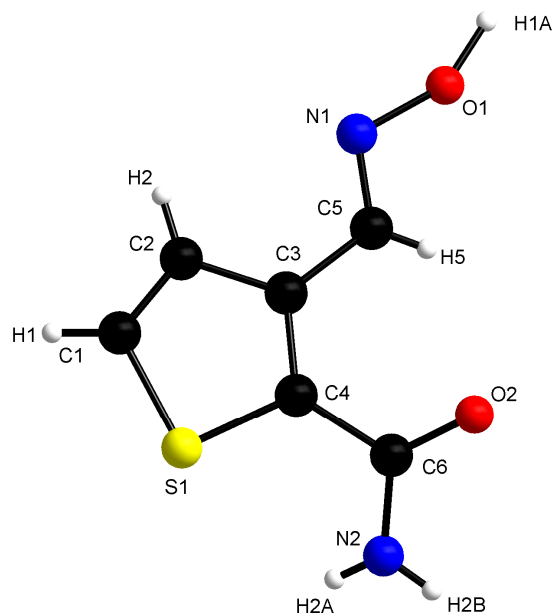


Figure 4-10 : Vue en perspective et numérotation de la 2-acétamido-3-carboxaldoxime thiophène.

Les longueurs des liaisons C6-O2 et C5-N1 sont égales à 1,240Å et 1,273Å respectivement et elles correspondent à des doubles liaisons carbone-oxygène et carbone-azote [15]. La molécule est quasiment plane avec des déviations des atomes N2, O2, de 0,63 Å et 0,43 Å respectivement. Dans le groupement fonctionnel oxime, nous observons une géométrie *trans* autour de la double liaison carbone-azote C5-N1 (Figure 4-10). En revanche, il n'apparaît pas de liaisons hydrogène intramoléculaires dans cette molécule.

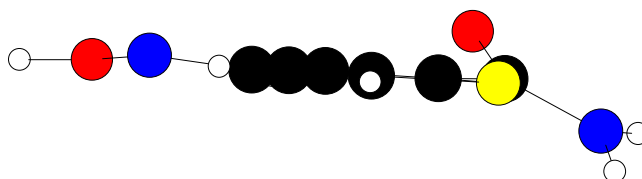


Figure 4-11 : Plan de la molécule de 2-acétamido-3-carboxaldoxime thiophène.

La cohésion du cristal est assurée par la présence de liaisons hydrogène intermoléculaires, elles sont présentées dans le tableau 4-8. Nous pouvons remarquer que celles-ci s'établissent entre groupements fonctionnels identiques. Chaque groupement oxime échange 2 liaisons hydrogène avec le même groupement d'une seconde molécule et

ces deux liaisons sont identiques. Le groupement acétamide d'une molécule échange quant à lui 4 liaisons avec des molécules voisines, liaisons identiques deux à deux. Au total, chaque molécule ne présente que trois types de liaisons hydrogène reportées dans le tableau 4-8 et présentées dans la figure 4-12.

D-H...A	$d(\text{H}\dots\text{A})$	$d(\text{D}\dots\text{A})$	Angle
O1-H1A...O1	2,82	3,56	126,51
N2-H2A...O2	2,18	2,90	155,16
N2-H2B...O2	2,22	2,99	169,34

Tableau 4-8 : Longueurs (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène intermoléculaires de la 2-acétamido-3-carboxaldoxime thiophène.

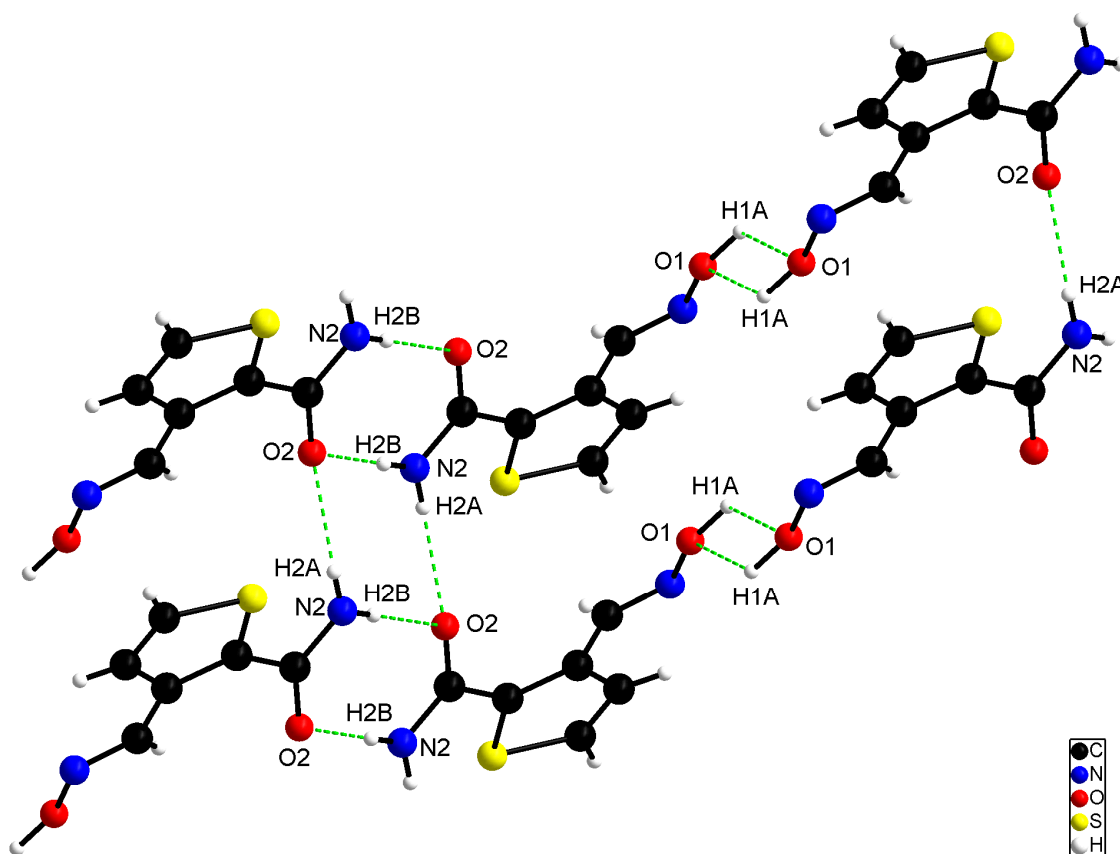


Figure 4-12 : Liaisons hydrogène intermoléculaires dans le cristal de la 2-acétamido-3-carboxaldoxime thiophène.

L'empilement montre que les molécules forment une famille de plans parallèles (Figure 4-13). Les plans sont associés entre eux par liaisons hydrogène comme décrit ci-dessus.

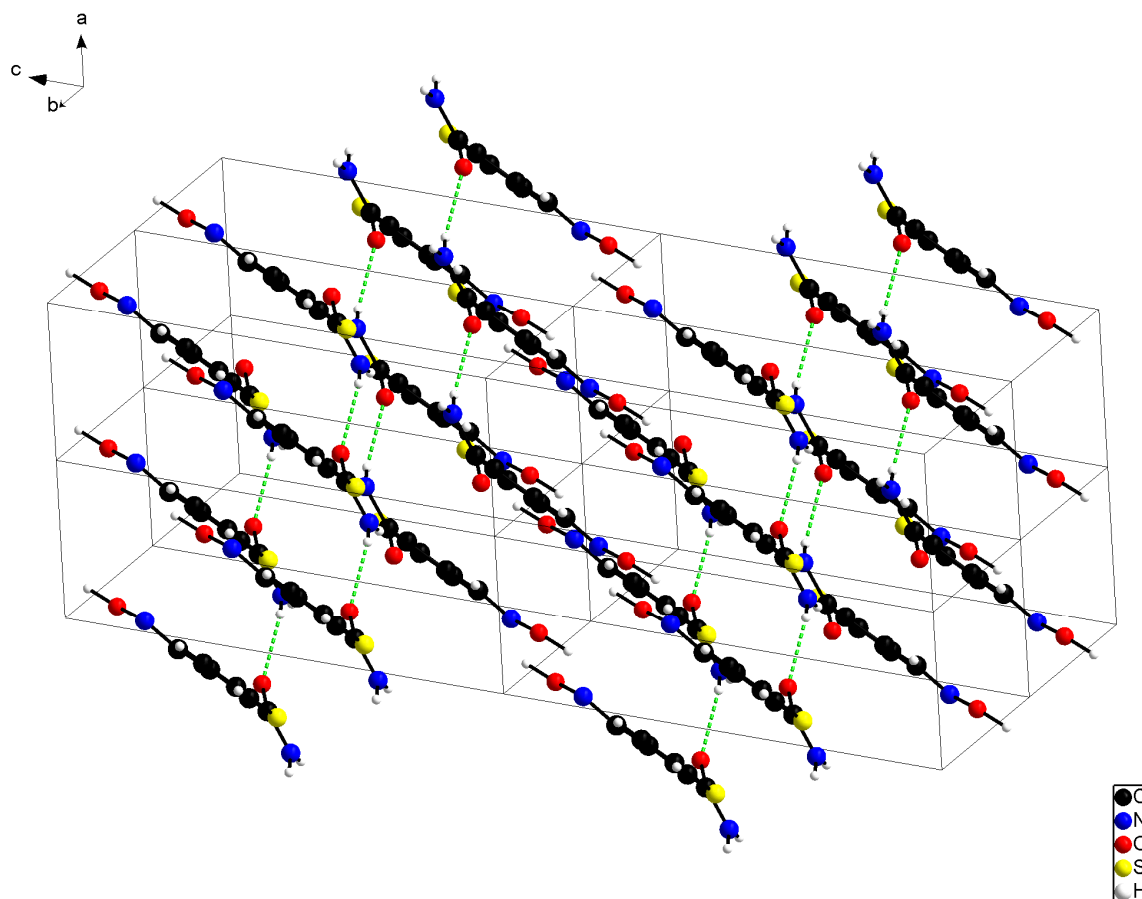


Figure 4-13 : Empilement des molécules de 2-acétamido-3-carboxaldoxime thiophène dans le réseau cristallin.

3.2. Etude cristallographique des complexes

Dans cette série, les structures cristallines montrent des désordres statiques aussi bien au niveau des cycles thiophéniques que des groupements oximes. Nous présenterons dans un premier temps les résultats partiels obtenus pour les complexes montrant le plus grand désordre et pour lesquels la structure cristalline n'a pas pu être déterminée intégralement et nous terminerons par les espèces dont la structure a pu être intégralement résolue.

3.2.1. Structure de $[\text{CoCl}_2(3\text{TCOH})_4]$

Plusieurs essais d'enregistrement de diffraction des RX ont été réalisés, mais les résultats montrent toujours des désordres statiques importants au niveau des cycles thiophéniques, le plus souvent, mais également au niveau du groupement oxime et, en plus, des ions halogénures. Il n'a pas été possible dans ces conditions de déterminer les taux d'occupation respectifs des diverses possibilités liées à ces désordres. Nous ne décrivons donc que brièvement cette structure.

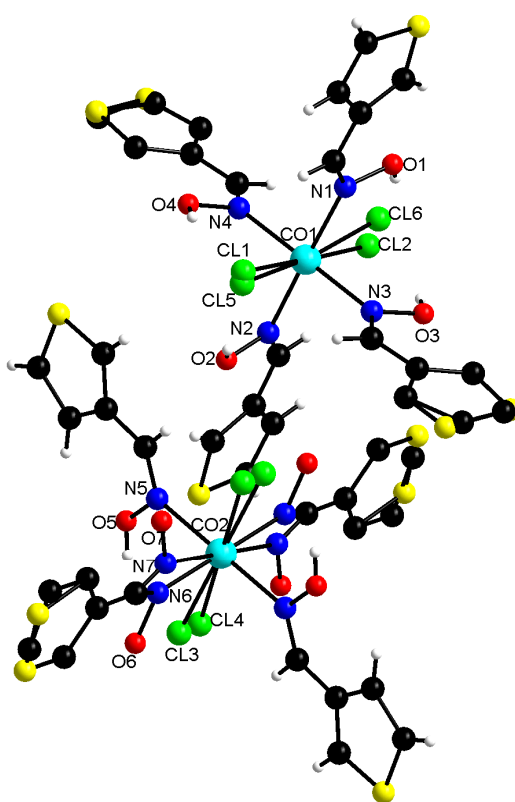


Figure 4-14 : Vue en perspective de $[\text{CoCl}_2(3\text{TCOH})_4]$.

Le complexe $[\text{CoCl}_2(3\text{TCOH})_4]$ cristallise dans un système triclinique avec un groupe d'espace $P-1$, sa structure est constituée d'une molécule et demi, l'autre moitié de la deuxième molécule étant définie par symétrie. La moitié de la deuxième molécule présente des désordres au niveau de l'azote et de l'oxygène du groupement oxime en plus du désordre du cycle thiophénique pour deux ligands sur quatre (Figure 4-14) [17]. De la même manière une molécule de ligand sur 2 de la seconde molécule complexe (autour de

Co2) montre que le groupement oxime est présent sous les deux configurations *cis* et *trans* en même temps.

3.2.2. Structure de $[\text{CuCl}_2(3\text{TCOH})_4]$

Comme dans le cas du complexe $[\text{CoCl}_2(3\text{TCOH})_4]$, plusieurs essais d'enregistrement de diffraction des RX ont été faits, mais les résultats montrent toujours les mêmes désordres statiques.

Le complexe cristallise dans un système triclinique avec un groupe d'espace *P*-1, sa structure est constituée d'une molécule et demie, l'autre moitié de la deuxième molécule étant définie par symétrie. Un ligand sur deux présente des désordres au niveau de l'azote et de l'oxygène du groupement oxime en plus du désordre du cycle thiophénique pour chaque ligand (Figure 4-15) ainsi que pour les ions chlorure.

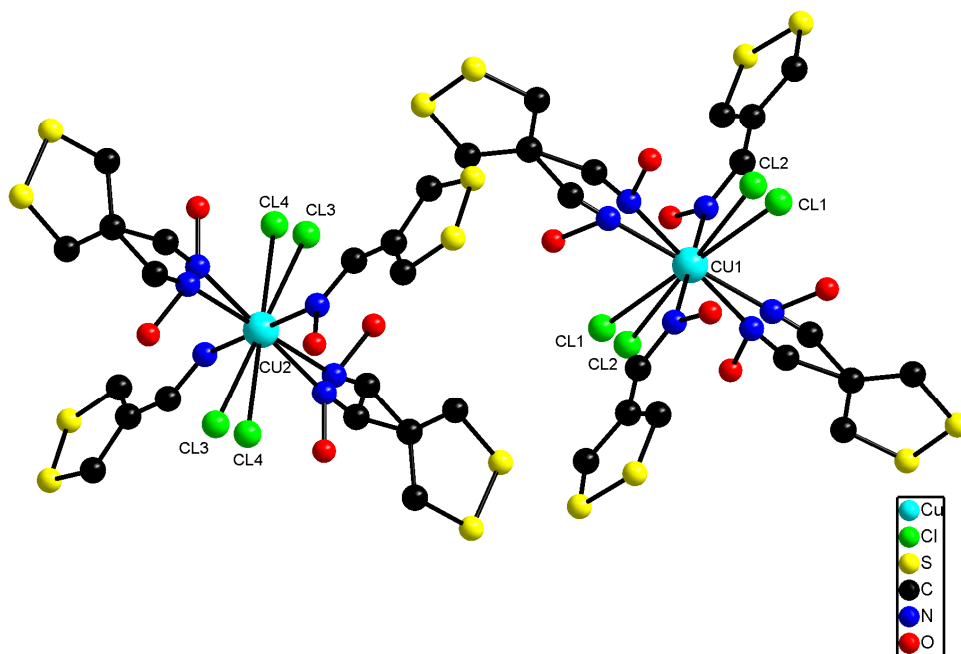


Figure 4-15 : Vue en perspective de $[\text{CuCl}_2(3\text{TCOH})_4]$.

Les désordres statiques au niveau des cycles thiophéniques sont ici si importants qu'ils n'ont pas permis de déterminer avec exactitude les positions des atomes de carbone

de cet hétérocycle. Par ailleurs, contrairement au dérivé du cobalt décrit ci-dessus, le désordre occupationnel au niveau des groupements oxime, de deux ligands sur quatre, affecte ici l'atome de carbone portant l'oxime et les fonctions restent en configuration *trans*.

3.2.3. Structure de $[\text{CoBr}_2(3\text{TCOH})_4]$

Contrairement au cas du complexe chloré ci-dessus, nous avons pu résoudre totalement la structure cristalline de ce composé. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le tableau 4-9 et le tableau 4-10 rassemble les distances et les angles interatomiques.

Le complexe $[\text{CoBr}_2(3\text{TCOH})_4]$ cristallise dans un système triclinique dans un groupe d'espace $P-1$ et avec un motif par maille ($Z = 1$). Un motif est constitué de 3 molécules dont la moitié sont indépendantes et les autres définies par symétrie.

Données cristallographiques et physiques	
Composé	[CoBr ₂ (3TCOH) ₄]
Formule brute	C ₆₀ H ₆₀ Br ₆ Co ₃ N ₁₂ O ₁₂ S ₁₂
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1
Masse molaire ; g.mol ⁻¹	2182,17
a (Å)	11,203(1)
b (Å)	11,834(2)
c (Å)	16,689(2)
α (°)	100,15(1)
β (°)	104,88(1)
γ (°)	100,848(8)
V ; Å ³	2040,5(5)
Z	1
Densité calculée ; Mg.m ⁻³	1,764
Dimensions du cristal ; mm	0,43 x 0,37 x 0,2
Coefficient d'absorption (MoKα) ; mm ⁻¹	3,909
Condition d'enregistrement des densités diffractées	
Radiation	MoKα
Limites d'enregistrement en θ ; deg	3,59 à 30,03
Limite des hkl	-15 ≤ h ≤ 15 ; -16 ≤ k ≤ 16 ; -23 ≤ l ≤ 22
Conditions pour les affinements structuraux limites	
Nombre de réflexions enregistrées avec I > 2σ(I)	23437
Nombre de variables	514
Schéma de pondération	w = 1/[σ ² (Fo ²) + (0,1414P) ² + 0,00000P]
R	0,0603
Rw	0,1716

Tableau 4-9 : Conditions d'enregistrement et résultats des affinements pour [CoBr₂(3TCOH)₄].

Distances interatomiques (Å)		Angles interatomiques (°)	
C1-N1	1,276	N2-Co1-N1	177,50
C6-N2	1,275	N2-Co1-N4	89,50
C11-N3	1,278	N1-Co1-N4	93,00
C17-N4	1,258	N2-Co1-N3	89,90
C23-N5	1,278	N1-Co1-N3	87,60
C28-N6	1,200	N4-Co1-N3	179,20
N1-O1	1,378	N2-Co1-Br1	88,15
N1-Co1	2,179	N1-Co1-Br1	92,45
N2-O2	1,373	N4-Co1-Br1	88,22
N2-Co1	2,155	N3-Co1-Br1	91,28
N3-O3	1,393	N2-Co1-Br2	91,39
N3-Co1	2,193	N1-Co1-Br2	88,02
N4-O4	1,185	N4-Co1-Br2	91,79
N4-Co1	2,270	N3-Co1-Br2	88,70
N5-O5	1,381	Br1-Co1-Br2	179,53
N5-Co2	2,201	N6-Co2-N5	89,10
N6-O6	1,462	N6-Co2-Br3	90,40
N6-Co2	2,158	N5-Co2-Br3	88,26
Co1-Br6	2,615	C1-N1-O1	112,90
Co1-Br1	2,634	C1-N1-Co1	128,20
Co1-Br2	2,634	O1-N1-Co1	118,80
Co1-Br5	2,654	C6-N2-O2	112,10
Co2-Br3	2,675	C6-N2-Co1	129,00
Co2-Br4	2,690	O2-N2-Co1	118,90

Tableau 4-10 : Distances et angles interatomiques pour [CoBr₂(3TCOH)₄].

La vue en perspective de la structure cristalline, avec la numérotation des atomes est présentée à la figure 4-16.

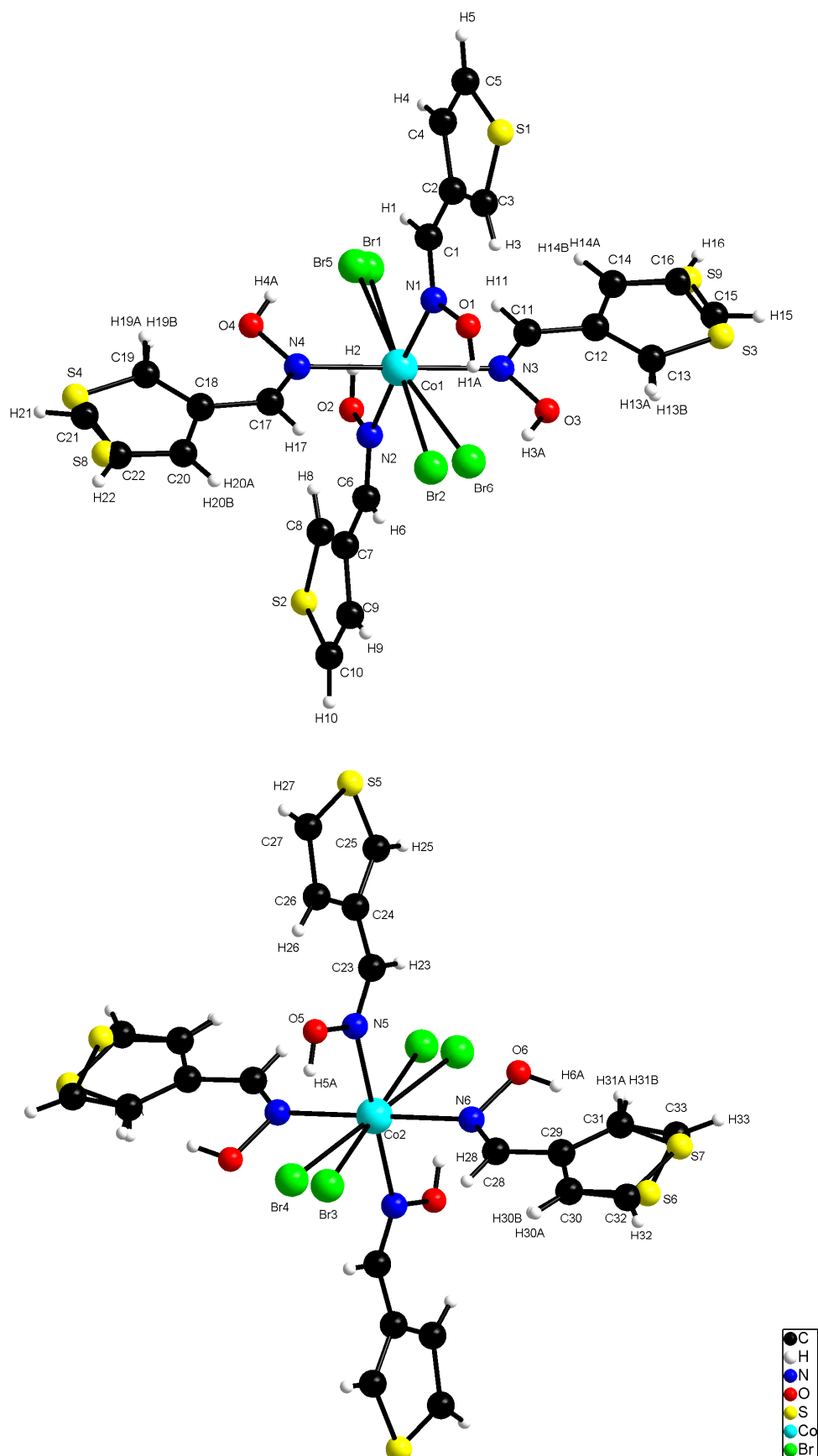


Figure 4-16 : Vue en perspective de [CoBr₂(3TCOH)₄] avec numérotation des atomes (les atomes non numérotés sont définis par symétrie).

Description de la structure

La structure cristalline est constituée d'une molécule et demie (indépendante) et l'autre moitié du motif est définie par symétrie. Elle subit un désordre au niveau des atomes de brome et de deux cycles thiophéniques des ligands, les taux d'occupation des atomes désordonnés sont donnés dans le tableau 4-11.

Atomes désordonnés		Taux d'occupation
Br1	Br5	0,817 / 0,183
Br2	Br6	0,943 / 0,057
Br3	Br4	0,768 / 0,232
S6/C33/H33/H30A/H31A	S7/C32/H32/H30B/H31B	0,510 / 0,490
S4/C22/H22/H19A/H20A	S8/C21/H21/H19B/H20B	0,787 / 0,213
S3/C16/H16/H13A/H14A	S9/C15/H15/H13B/H14B	0,820 / 0,180

Tableau 4-11 : Taux d'occupation pour les atomes désordonnés dans la structure de $[\text{CoBr}_2(3\text{TCOH})_4]$.

Dans le complexe $[\text{CoBr}_2(3\text{TCOH})_4]$, la coordination est effectuée entre les quatre ligands et le cobalt à travers l'azote de l'imine de chaque ligand.

Le complexe présente une géométrie octaédrique et le cobalt est positionné au centre de l'octaèdre légèrement déformé. Ainsi, lié aux quatre atomes d'azote de quatre molécules 3TCOH et à deux atomes de brome, l'atome de cobalt présente la coordinence six [18].

Son polyèdre de coordination est un octaèdre légèrement déformé dont les atomes de brome sont situés en position *trans* par rapport au plan équatorial défini par les quatre atomes d'azote. Le cobalt occupant un centre de symétrie, le quadrilatère N1 N3 N2 N4 est plan, sa géométrie est approximativement celle d'un carré car les longueurs des quatre liaisons Co-N ne sont que très légèrement différentes et les longueurs des côtés : N1-N3, N3-N2, N2-N4, N4-N1 sont 3,026, 3,072, 3,054, 3,164 Å respectivement. Les deux liaisons Co-Br1 et Co-Br2 sont quasiment orthogonales à ce plan, elles forment des angles avec la normale au plan de 2,58° et 2,22° respectivement (figure 4-17).

Les taux d'occupation de Br5 et Br6 sont faibles par rapport à ceux de Br1 et Br2, donc l'existence de Br1 et Br2 est beaucoup plus probable que celle de Br5 et Br6, c'est pourquoi nous avons choisi de ne représenter que Br1 et Br2 pour la suite de cette discussion.

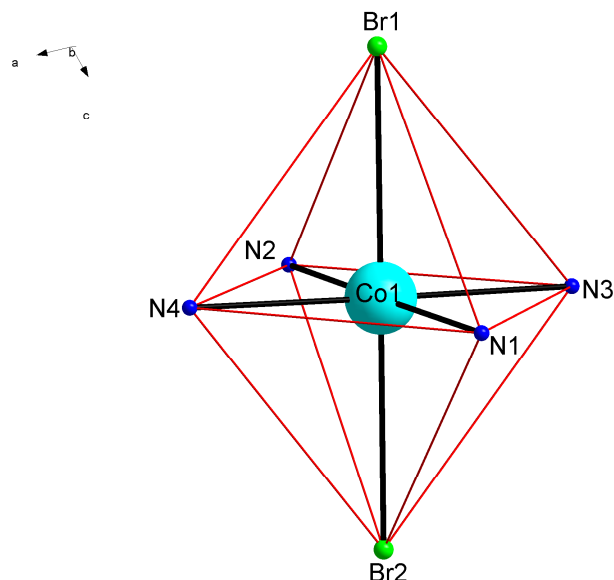


Figure 4-17 : Géométrie de $[\text{CoBr}_2(3\text{TCOH})_4]$.

Les longueurs des liaisons C1-N1, C6-N2, C11-N3, C17-N4, C23-N5, C28-N6 sont 1,277, 1,276, 1,279, 1,259, 1,279 et 1,200 Å respectivement, ces longueurs correspondent à celle d'une double liaison C=N. Chaque ligand dans le complexe présente une géométrie plane, avec une faible déviation uniquement pour les atomes d'oxygène de l'oxime.

Les quatre ligands se regroupent 2 à 2 et appartiennent à deux plans sécants, et l'ion cobalt est positionné au point de concours de ces deux plans ; l'angle entre ceux-ci est de 88,03° comme montré à la figure 4-18.

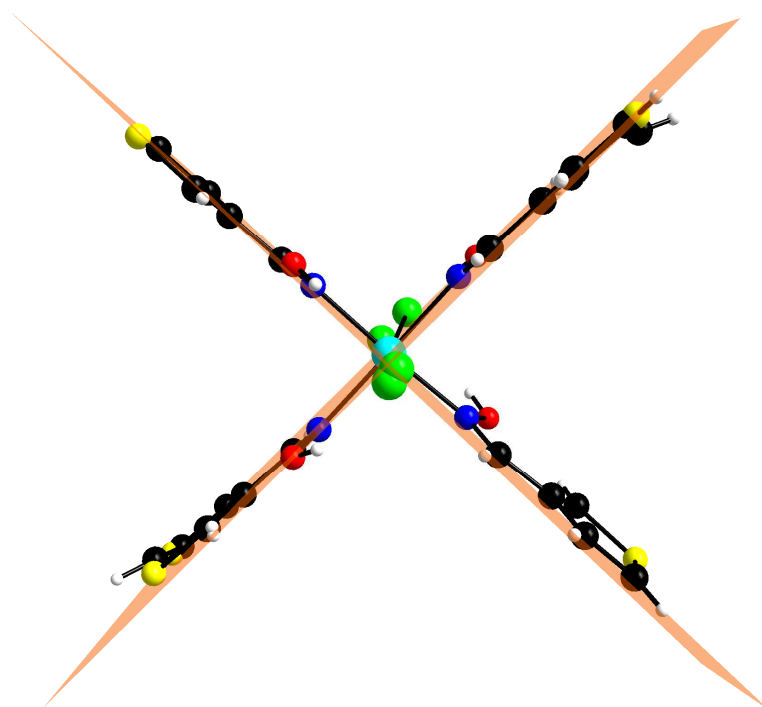


Figure 4-18 : Plans des molécules des ligands dans le complexe $[\text{CoBr}_2(3\text{TCOH})_4]$.

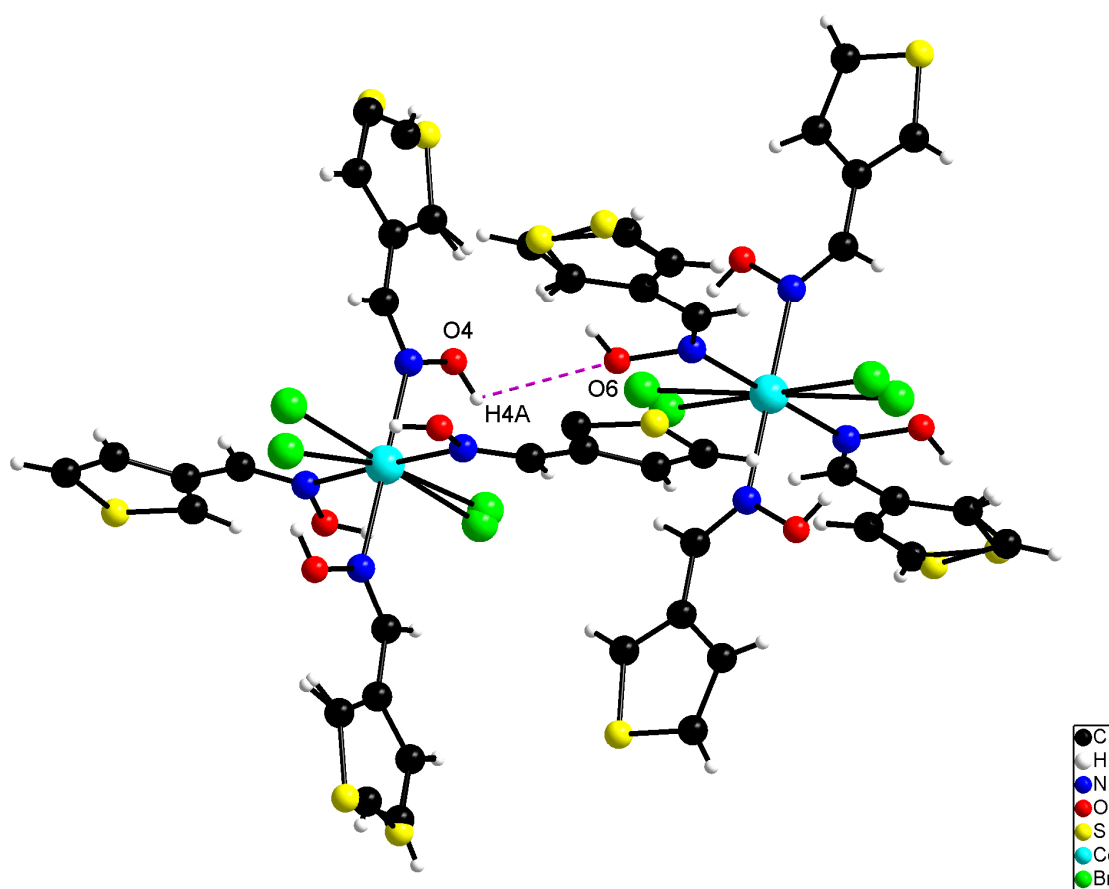


Figure 4-19 : Liaisons hydrogène intermoléculaires du complexe $[\text{CoBr}_2(3\text{TCOH})_4]$.

Dans la structure cristalline, la première molécule (complète) est liée avec la moitié de l'autre molécule complexe grâce à une liaison hydrogène faibles : O4-H4A...O6 de longueur 2,97 Å avec un angle de 105,07 ° (Figure 4-19). Cette liaison permet d'assurer la cohésion du cristal et la stabilité de l'empilement des molécules dans celui-ci.

La figure 4-20 montre de plus l'arrangement des molécules complexes dans le réseau, selon le plan (011). L'empilement des molécules se fait en deux familles de plans orthogonaux : une famille parallèle à l'axe *a* et la seconde parallèle à l'axe *b*.

Au sein de la maille élémentaire, nous pouvons noter la présence d'ions cobalt(II) milieu de chaque arête *a*. Les deux autres ions cobalt ont pour coordonnées (0,699 ; 0,610 ; 0,297) et (0,308 ; 0,390 ; 0,703) respectivement. Ils se déduisent symétriquement par rapport au centre de la maille.

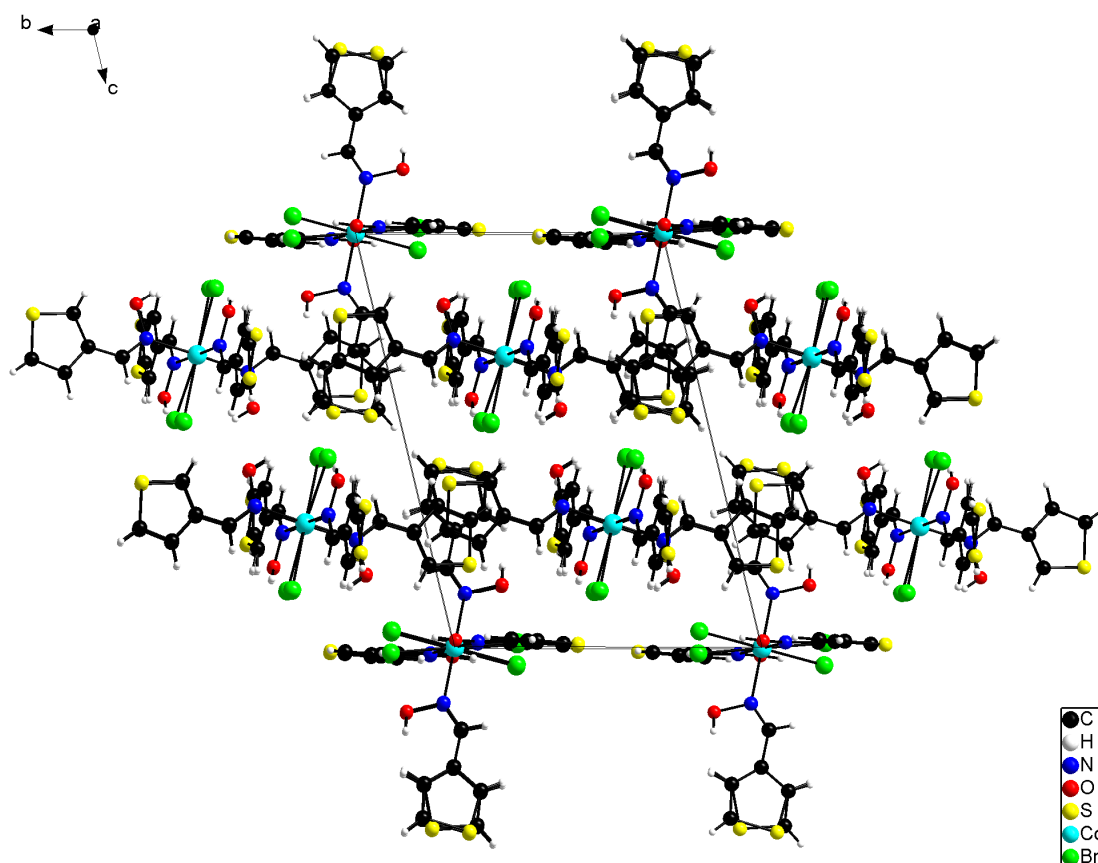


Figure 4-20 : Empilement des molécules dans le cristal de $[\text{CoBr}_2(3\text{TCOH})_4]$ selon l'axe *a*.

3.2.4. Structure de $[\text{NiBr}_2(3\text{TCOH})_4]$

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le tableau 4-12, le tableau 4-13 rassemble les distances et les angles interatomiques. La vue de la structure cristalline, avec la numérotation des atomes est présentée à la figure 4-21.

Données cristallographiques et physiques	
Composé	$[\text{NiBr}_2(3\text{TCOH})_4]$
Formule brute	$\text{C}_{60}\text{H}_{60}\text{Br}_6\text{Ni}_3\text{N}_{12}\text{O}_{12}\text{S}_{12}$
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	$P-1$
Masse molaire ; g.mol^{-1}	2169,41
a (Å)	11,218(1)
b (Å)	11,874(2)
c (Å)	16,669(2)
α (°)	99,89(1)
β (°)	105,55(1)
γ (°)	100,84 (1)
V ; Å ³	2042,2(4)
Z	1
Densité calculée ; Mg.m^{-3}	1,764
Dimensions du cristal ; mm	0,19 x 0,19 x 0,15
Coefficient d'absorption ($\text{MoK}\alpha$) ; mm^{-1}	3,988
Condition d'enregistrement des densités diffractées	
Radiation	$\text{MoK}\alpha$
Limites d'enregistrement en θ ; deg	1,80 à 26,01
Limite des hkl	$-13 \leq h \leq 13$; $-14 \leq k \leq 14$; $-20 \leq l \leq 20$
Conditions pour les affinements structuraux limites	
Nombre de réflexions enregistrées avec $I > 2\sigma(I)$	23943
Nombre de variables	508
Schéma de pondération	$W = 1/[\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0,1414\text{P})_2 + 0,00000\text{P}]$
R	0,0624
Rw	0,1727

Tableau 4-12 : Conditions d'enregistrement et résultats des affinements de $[\text{NiBr}_2(3\text{TCOH})_4]$.

Distances interatomiques (Å)		Angles interatomiques (°)	
C1-N1	1,258	N2-Ni1-N1	178,40
C6-N2	1,253	N2-Ni1-N3	90,30
C11-N3	1,249	N1-Ni1-N3	88,30
C17-N4	1,235	N2-Ni1-N4	89,00
C23-N5	1,275	N1-Ni1-N4	92,50
C28-N6	1,124	N3-Ni1-N4	179,00
N1-O1	1,389	N2-Ni1-Br1	88,65
N1-Ni1	2,138	N1-Ni1-Br1	91,85
N2-O2	1,370	N4-Ni1-Br1	89,00
N2-Ni1	2,111	N3-Ni1-Br1	90,34
N3-O3	1,411	N2-Ni1-Br2	90,73
N3-Ni1	2,158	N1-Ni1-Br2	88,76
N4-O4	1,388	N4-Ni1-Br2	91,01
N4-Ni1	2,158	N3-Ni1-Br2	89,64
N5-O5	1,392	Br1-Ni1-Br2	179,38
N5-Ni2	2,160	N6-Ni2-N5	88,80
N6-O6	1,530	N6-Ni2-Br3	88,30
N6-Ni2	2,091	N5-Ni2-Br3	88,72
Ni1-Br6	2,591	C1-N1-O1	112,80
Ni1-Br1	2,601	C1-N1-Ni1	129,70
Ni1-Br2	2,634	O1-N1-Ni1	117,30
Ni1-Br5	2,597	C6-N2-O2	111,90
Ni2-Br3	2,646	C6-N2-Ni1	130,40
Ni2-Br4	2,684	O2-N2-Ni1	117,70

Tableau 4-13 : Distances et angles interatomiques de $[\text{NiBr}_2(3\text{TCOH})_4]$.

Le complexe $[\text{NiBr}_2(3\text{TCOH})_4]$ cristallise dans un système triclinique avec un groupe d'espace $P-1$ et nous notons la présence de trois molécules par maille formant un seul motif ($Z = 1$), comme dans le cas du complexe $[\text{CoBr}_2(3\text{TCOH})_4]$. Elle subit également un désordre au niveau des ions bromure et des cycles thiophéniques, les taux d'occupation des atomes désordonnés sont résumés dans le tableau 4-14.

Atomes désordonnés		Taux d'occupation
Br1	Br5	0,708 / 0,292
Br2	Br6	0,900 / 0,100
Br3	Br4	0,677 / 0,323
S6/C33/H33/H30A/H31A	S7/C32/H32/H30B/H31B	0,497 / 0,503
S4/C22/H22/H19A/H20A	S8/C21/H21/H19B/H20B	0,742 / 0,258
S3/C16/H16/H13A/H14A	S9/C15/H15/H13B/H14B	0,818 / 0,182

Tableau 4-14 : Taux d'occupation pour les atomes désordonnés dans la structure de $[\text{NiBr}_2(3\text{TCOH})_4]$.

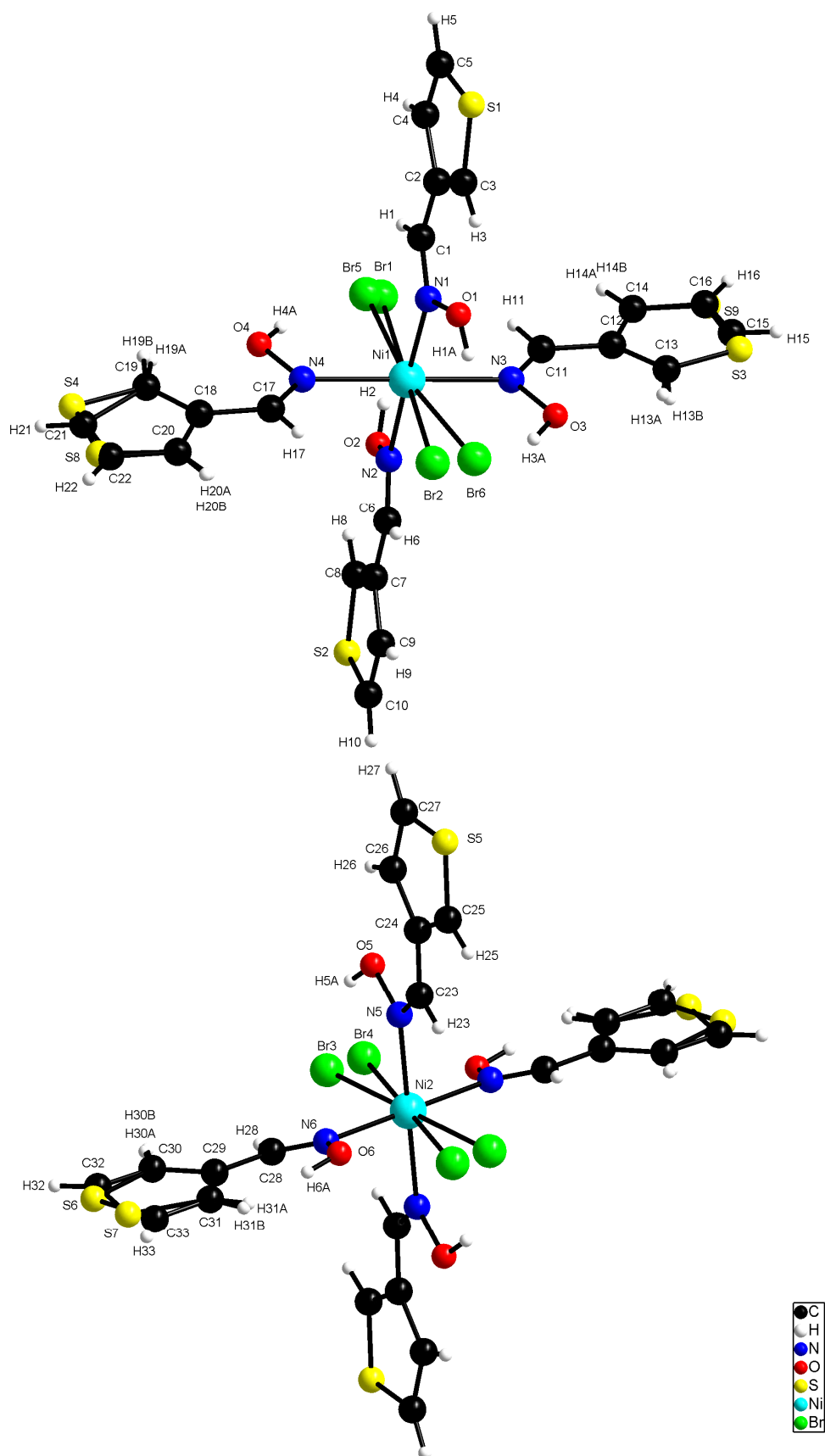


Figure 4-21 : Vue en perspective de $[\text{NiBr}_2(3\text{TCOH})_4]$ avec numérotation des atomes.

Le complexe présente une géométrie octaédrique avec le nickel au centre de l'octaèdre légèrement déformé. Lié aux quatre atomes d'azote de quatre molécules 3TCOH et à deux atomes de brome, l'atome de nickel présente la coordination six (Figure 4-22) [19]. Sa structure est donc très proche de celles décrites pour les complexes de cobalt.

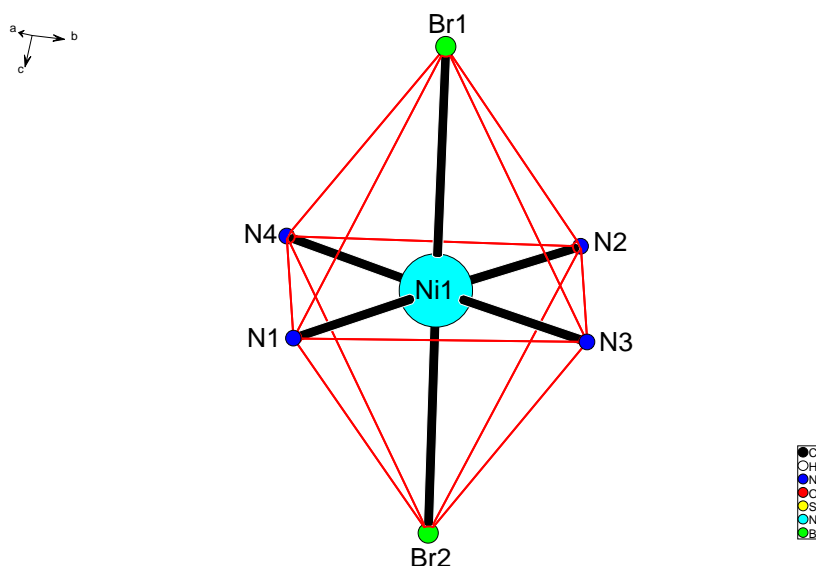


Figure 4-22 : La géométrie de $[\text{NiBr}_2(3\text{TCOH})_4]$.

Chaque ligand dans le complexe présente une géométrie plane avec une faible déviation à ce plan pour les atomes d'oxygène. Les quatre ligands appartiennent deux à deux au même plan. Les deux plans ainsi définis forment entre eux un angle de $85,5^\circ$. Sur la droite de concours de ces plans est positionné l'ion nickel ainsi que de part et d'autre de celui-ci, les deux ions bromure (figure 4-23).

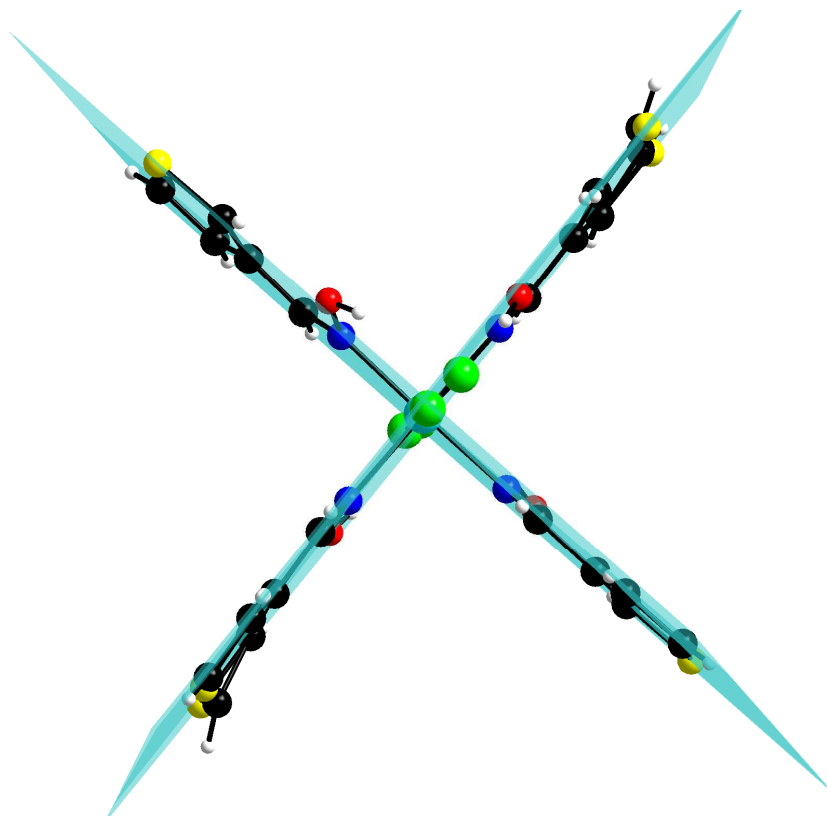


Figure 4-23 : Plan des molécules de ligands dans le complexe $[\text{NiBr}_2(3\text{TCOH})_4]$.

Dans la structure cristalline, la première molécule de complexe est liée avec la moitié de la seconde molécule grâce à une liaison hydrogène $\text{O6-H6A}\dots\text{O4}$ de longueur 3,09 Å et d'angle $96,57^\circ$ (Figure 4-24). Cette liaison, bien que relativement faible, assure la cohésion du cristal et de l'empilement des molécules (Figure 4-25).

Nous retrouvons pour ce composé, le même mode d'empilement et des liaisons hydrogène comparables à celles du complexe $[\text{CoBr}_2(3\text{TCOH})_4]$, conduisant à des structures quasiment identiques.

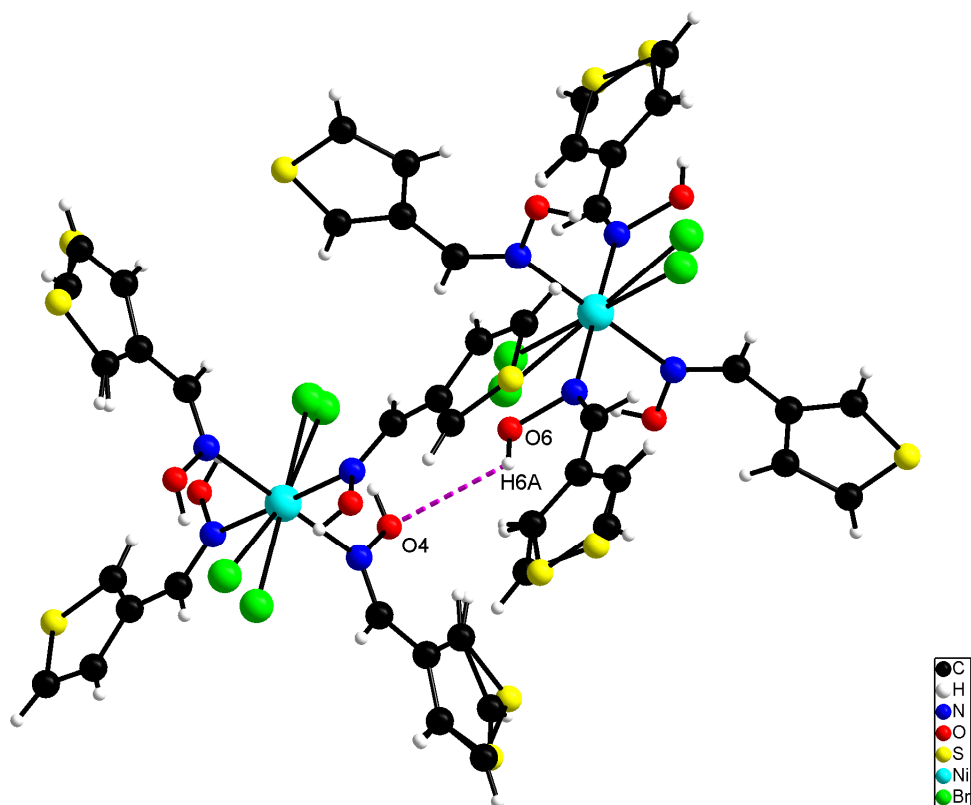


Figure 4-24 : Liaison hydrogène intermoléculaire de complexe [NiBr₂(3TCOH)₄].

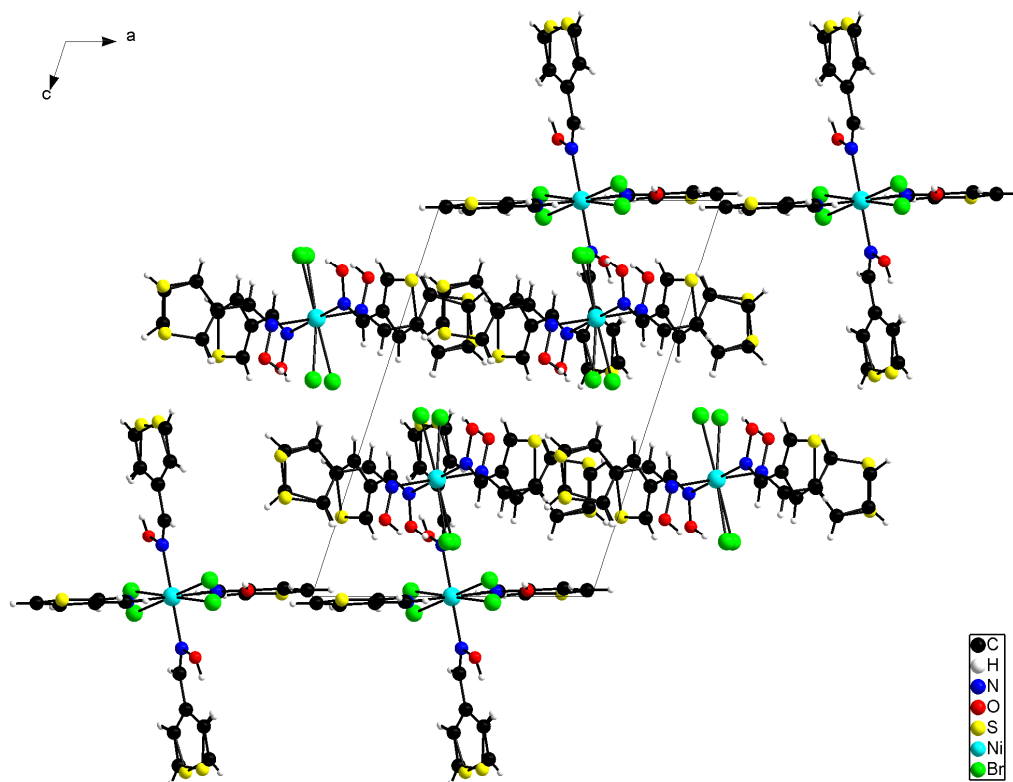


Figure 4-25 : Empilement des molécules dans le cristal de [NiBr₂(3TCOH)₄].

4. DETERMINATION DES STRUCTURES DES COMPLEXES

Comme dans les chapitres précédents, nous nous appuierons sur les structures cristallines décrites ci-dessus pour déterminer les structures de l'ensemble des complexes obtenus. C'est toujours l'atome d'azote de l'oxime qui assure la liaison de coordination.

4.1. Complexes de 3TCOH

4.1.1. Étude des spectres infrarouges

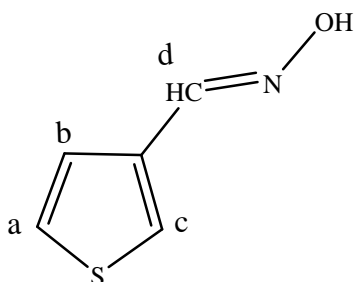
Le tableau 4-15 regroupe les valeurs des nombres d'onde des principales vibrations pour le ligand 3TCOH et ses complexes, dans le domaine de l'infrarouge et l'infrarouge lointain. Les analyses des spectres infrarouges montrent que le groupement OH est toujours présent dans les complexes, donc le ligand n'est pas déprotonné et il est présent sous forme oxime. La bande $\nu(\text{M-N})$ est toujours présente dans les spectre des complexes, donc le ligand participe toujours à la coordination par l'intermédiaire de l'atome d'azote de l'oxime [20]. De plus, dans le cas des complexes de cadmium, nous notons en plus la présence d'une bande liée à la liaison M-O.

Composé	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{O})$	Resp. cycle	$\nu(\text{M}-\text{N})$	$\nu(\text{M}-\text{O})$	$\nu(\text{M}-\text{X})$
3TCOH	3180	1642	959	1147 786	-	-	-
$[\text{CoCl}_2(3\text{TCOH})_4]$	3236	1648	962	1156 783	303	-	184
$[\text{CoBr}_2(3\text{TCOH})_4]$	3249	1643	960	1156 780	298	-	168
$[\text{NiCl}_2(3\text{TCOH})_4]$	3227	1653	966	1155 785	309	-	193
$[\text{NiBr}_2(3\text{TCOH})_4]$	3232	1646	962	1155 783	303	-	178
$[\text{CuCl}_2(3\text{TCOH})_4]$	3227	1657	946	1157 787	273	-	186
$[\text{CuBr}_2(3\text{TCOH})_2]$	3261	1656	943	1156 785	315	-	209
$[\text{CdCl}_2(3\text{TCOH})_2]$	3337	1653	964	1152 781	315	495	156
$[\text{CdBr}_2(3\text{TCOH})_2]$	3341	1647	962	1161 778	316	491	155

Tableau 4-15 : Principales bandes (IR et IR lointain) de 3TCOH et ses complexes (cm^{-1}).

4.1.2. Étude de la résonance magnétique nucléaire de proton RMN ^1H

Les données de la RMN du proton du ligand et des complexes avec le cadmium sont rassemblées dans le tableau 4-16. Elles montrent que les pics des complexes de cadmium sont légèrement déplacés par rapport à ceux du ligand et que le ligand n'est pas déprotoné dans les complexes du cadmium, les signaux des protons H_a , H_c sont superposés dans le ligand et ses complexes.



Composé	δH_a (d)	δH_b (d)	δH_c (s)	δH_d (s)	δH_{OH} (s)
3TCOH	7,53	7,55	7,48	8,22	11,53
$[CdCl_2 3TCOH]_2$	7,54	7,53	7,47	8,20	11,49
$[CdBr_2 3TCOH]_2$	7,56	7,56	7,49	8,23	11,52

Tableau 4-16 : Déplacements chimiques (ppm) pour 3TCOH et ses complexes de cadmium (II).

4.1.3. Analyse thermique : DSC

Le diagramme du ligand 3TCOH est très simple : un pic de fusion endothermique à 129 °C est suivi d'un pic large exothermique à 235 °C indiquant une réaction de décomposition.

Le thermogramme du complexe $[CoCl_2(3TCOH)_4]$ présente un pic de cristallisation à 175 °C suivi immédiatement par un pic endothermique de fusion à 181 °C, il n'apparaît aucun pic par la suite jusqu'à 400 °C. Le diagramme de $[CoBr_2(3TCOH)_4]$ ne montre qu'un seul pic de cristallisation à 165 °C. Le même type de diagramme a été observé pour le complexe $[CuCl_2(FDH)_2]$ (FDH = 2-furfuraldoxime [21]) où il n'apparaît qu'un seul pic fin exothermique de cristallisation à 174 °C.

Pour les complexes $[NiCl_2(3TCOH)_4]$ et $[NiBr_2(3TCOH)_4]$, l'exotherme de cristallisation très intense est situé à 271 et 165 °C respectivement. Dans le cas du bromure, il apparaît un second pic exothermique large centré sur 286 °C. Vers 400 °C, dans les deux cas, apparaît le début d'un pic endothermique large et de faible intensité.

Dans les diagrammes des complexes $[\text{CuCl}_2(3\text{TCOH})_4]$ et $[\text{CuBr}_2(3\text{TCOH})_2]$, les deux pics exothermiques sont situés à 125 et 123 °C respectivement. Le diagramme du complexe $[\text{CuCl}_2(3\text{TCOH})_4]$ est reproduit à la figure 4-26.

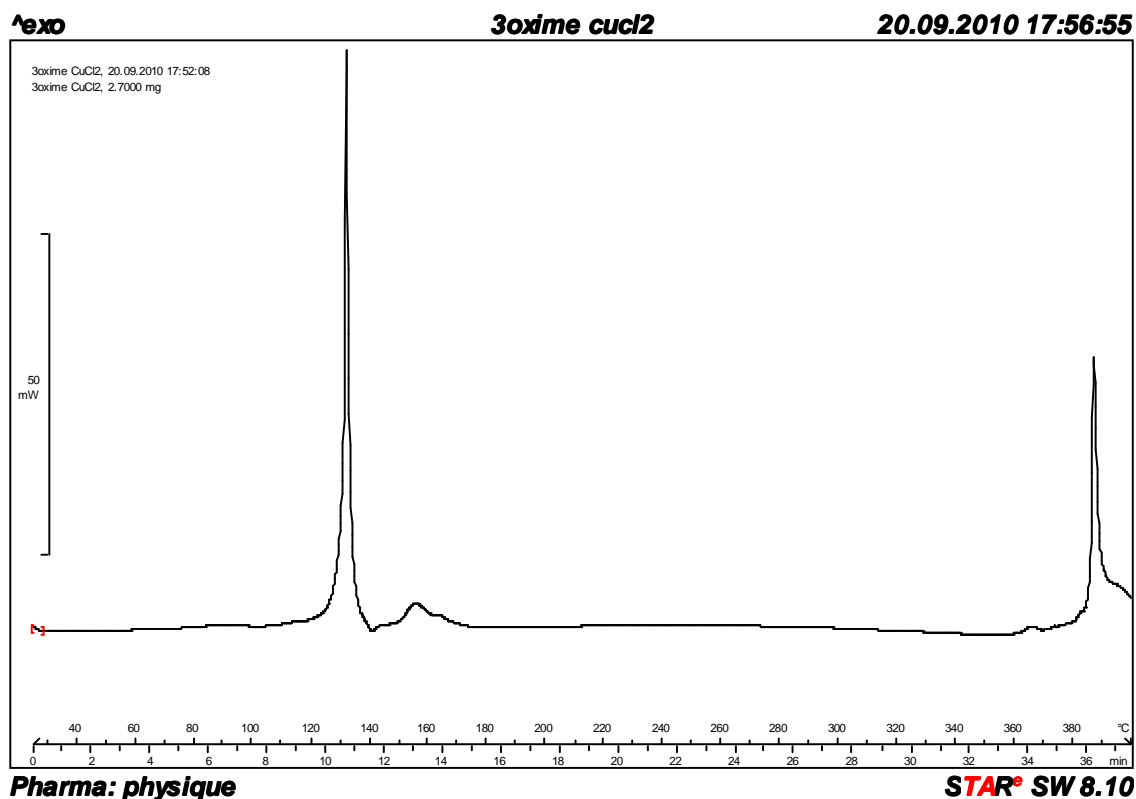


Figure 4-26 : Courbe de DSC pour le complexe $[\text{CuCl}_2(3\text{TCOH})_4]$.

Le pic de cristallisation du complexe $[\text{CdCl}_2(3\text{TCOH})]_2$ se situe à 197 °C et pour le complexe $[\text{CdBr}_2(3\text{TCOH})]_2$ à 193 °C. Dans ce dernier cas, nous notons la présence de deux exothermes à 280 et 320 °C environ correspondant à une réaction de dégradation.

Nous constatons que vis-à-vis de la DCS, ces complexes d'oximes ont tous un comportement comparable avec notamment l'absence de tout pic endothermique associé à leur fusion.

4.1.4. Propositions de structures

Les données cristallographiques nous ont permis de déterminer les structures des complexes $[\text{CoBr}_2(3\text{TCOH})_4]$ et $[\text{NiBr}_2(3\text{TCOH})_4]$ et de montrer que les complexes

$[\text{CoCl}_2(3\text{TCOH})_4]$, $[\text{CuCl}_2(3\text{TCOH})_4]$ ont une structure comparable à celles-ci. De plus, les spectres infrarouge de ces complexes confirment que l'oxime n'est pas ionisée en raison de la présence de la bande $\nu(\text{OH})$ vers 3230 cm^{-1} .

4.1.4.1. Structure de $[\text{NiCl}_2(3\text{TCOH})_4]$

Pour le complexe $[\text{NiCl}_2(3\text{TCOH})_4]$, nous notons la présence dans son spectre infrarouge d'une bande à 3227 cm^{-1} attribuable à la vibration de valence $\nu(\text{OH})$. Nous trouvons également les bandes $\nu(\text{MN})$. Dans ces conditions, et tenant compte de l'analyse élémentaire, nous proposons la structure proposée à la figure 4-27 : il s'agit d'un complexe de géométrie octaédrique de structure comparable à celles décrites par cristallographie.

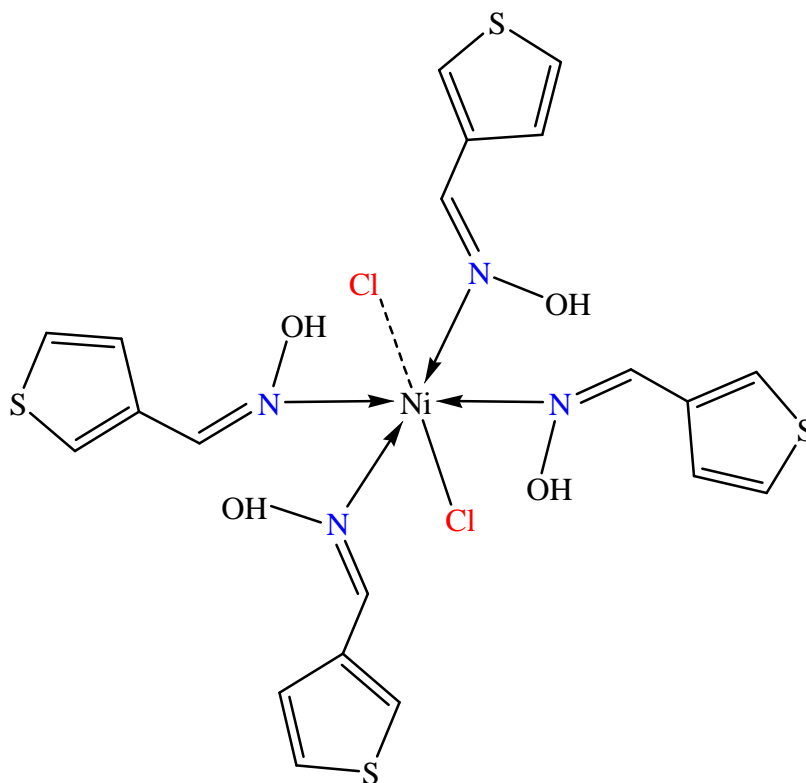


Figure 4-27 : Structure du complexe $[\text{NiCl}_2(3\text{TCOH})_4]$.

4.1.4.2. Structure de $[CuBr_2(3TCOH)_2]$

La présence de l'hydroxyle est confirmée par la présence de la bande de vibration de valence de l'hydroxyle à 3261 cm^{-1} . Les nombres d'ondes des vibrations $\nu(M-N)$, $\nu(M-X)$ à 315 et 209 cm^{-1} respectivement correspondent à des liaisons de coordination Cu-N d'une part et Cu-Br, d'autre part. En revanche, nous n'avons pas trouvé de bandes correspondant à une liaison de coordination cuivre-oxygène [22].

En l'absence de spectres électroniques nous pensons que, comme beaucoup de complexes cuivriques de ce type, sa géométrie est un tétraèdre déformé se rapprochant d'une géométrie plan-carré [23] comme indiqué à la figure 4-28.

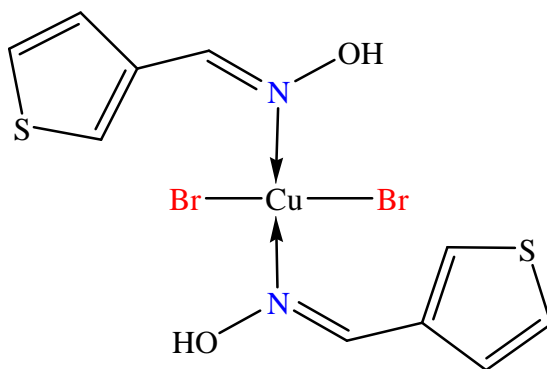


Figure 4-28 : Structure du complexe $[CuBr_2(3TCOH)_2]$.

4.1.4.3. Structures de $[CdCl_2(3TCOH)_2]$ et $[CdBr_2(3TCOH)_2]$

La présence de l'hydroxyle est confirmée par la persistance de la bande $\nu(OH)$ à 3337 et 3341 cm^{-1} respectivement. Les nombres d'ondes des vibrations $\nu(M-N)$ à 315 et 316 cm^{-1} et $\nu(M-O)$ à 495 et 491 cm^{-1} et finalement $\nu(M-X)$ à 156 et 155 cm^{-1} respectivement correspondent à des liaisons de coordination Cd-N, Cd-O et Cd-X. Le cadmium se situe donc dans un environnement tétraédrique classique, sans doute légèrement déformé comme le montre la figure 4-29.

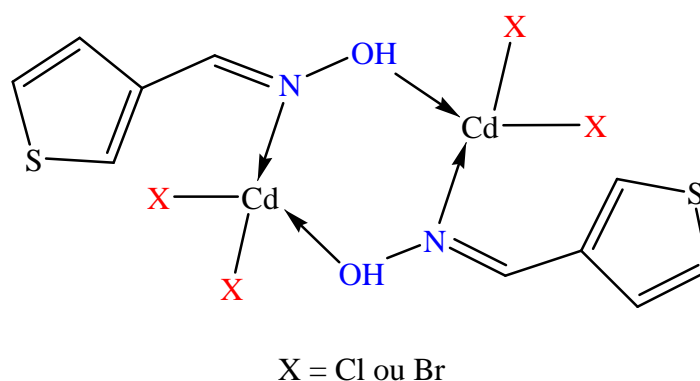


Figure 4-29 : Structure des complexes $[\text{CdCl}_2(3\text{BTCOH})]_2$ et $[\text{CdBr}_2(3\text{BTCOH})]_2$.

4.2. Complexes de 2,3BTCOH₂

4.2.1. Étude des spectres infrarouges

Les valeurs des nombres d'onde des principales vibrations dans le domaine de l'infrarouge et l'infrarouge lointain pour le ligand 2,3BTCOH₂ et ses complexes sont rassemblées dans le tableau 4-17.

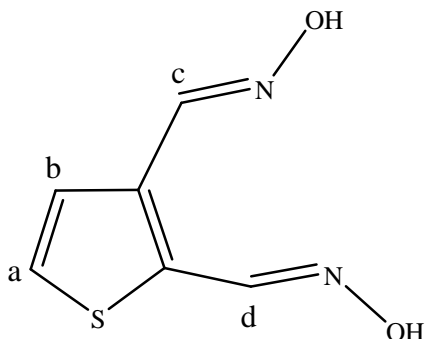
Les analyses des spectres infrarouges montrent que le groupe OH est toujours présent dans les complexes, donc, au moins un groupement oxime n'est pas déprotoné dans le ligand. D'autre part, la bande $\nu(\text{M-N})$ est toujours présente dans les spectres des complexes, donc le ligand participe toujours à la coordination par l'intermédiaire de l'atome d'azote de l'oxime.

Composé	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{O})$	Resp. cycle	$\nu(\text{M}-\text{N})$	$\nu(\text{M}-\text{O})$	$\nu(\text{M}-\text{X})$
2,3BTCOH ₂	3124	1624	968	1202 751	-	-	-
[NiCl ₂ (2,3BTCOH ₂)]	3330	1639	966	1230 778	379	-	218
[CuCl ₂ (2,3BTCOH ₂)]	3217	1640	974	1254 781	337	-	218
[CuBr(2,3BTCOH)] ₂	3225	1636	978	1255 781	311	494	224
CdBr ₂ (2,3BTCOH ₂)	3365	1633	992	1226 783	369	-	232

Tableau 4-17 : Principales bandes dans l'IR et IR lointain de 2,3BTCOH₂ et de ses complexes (cm⁻¹).

4.2.2. Étude de la résonance magnétique nucléaire du proton RMN ¹H

Les données de la RMN du proton du ligand et des complexes avec le cadmium sont rassemblées dans le tableau 4-18.



Composé	δH_a (d)	δH_b (d)	δH_c (s)	δH_d (s)	$\delta\text{H}_{\text{OH}}$ (s)
2,3BTCOH ₂	7,71	7,34	8,24	8 ,55	11,34 12,16
[CdBr ₂ (2,3BTCOH ₂)]	7,87	7,71	7 ,93	8 ,22	11,68 12,29

Tableau 4-18 : Déplacements chimiques (ppm) pour 2,3BTCOH₂ et le complexe [CdBr₂(2,3BTCOH₂)].

4.2.3. Analyse thermique : DSC

La bis(oxime) du 2,3-thiophène dicarboxaldéhyde présente, dans son thermogramme, un pic exothermique à 196 °C sans autre effet thermique jusqu'à 400 °C. Le diagramme de la 2-acétamido-3-carboxaldoxime thiophène, résultant de son réarrangement, comporte un fin pic de cristallisation à 161 °C suivi immédiatement par un pic endothermique de fusion à 163 °C.

Pour le composé $[\text{NiCl}_2(2,3\text{BTCOH}_2)]$, le pic exothermique de cristallisation apparaît à 275 °C avec un épaulement à 268 °C. Ils sont le signe d'une première cristallisation d'un polymorphe moins stable qui évolue ensuite vers une nouvelle forme cristalline plus stable.

Le diagramme du complexe $[\text{CuCl}_2(2,3\text{BTCOH}_2)]$ présente le pic de cristallisation à 182 °C. Pour le complexe $[\text{CuBr}_2(2,3\text{BTCOH})]_2$ il est situé à 153 °C, il est précédé d'un autre pic exothermique peu intense à 128 °C.

Enfin, le diagramme du complexe $[\text{CdBr}_2(2,3\text{BTCOH}_2)]$ fait apparaître un seul pic de cristallisation à 195 °C.

4.2.4. Propositions de structures

4.2.4.1. Structure de $[\text{NiCl}_2(2,3\text{BTCOH}_2)]$

La bande à 3330 cm^{-1} confirme la présence de l'hydroxyle. Les nombres d'ondes des vibrations $\nu(\text{M-N})$, $\nu(\text{M-X})$ à 379 et 218 cm^{-1} respectivement correspondent à des liaisons de coordination Ni-N d'une part et Ni-Cl d'autre part. Ce complexe est pratiquement plan-carré [24] (Figure 4-30).

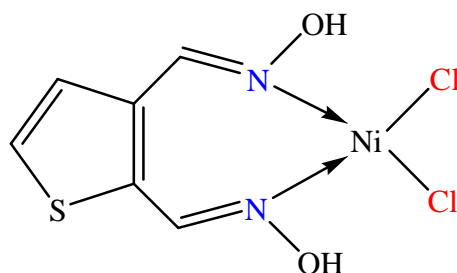


Figure 4-30 : Structure de $[\text{NiCl}_2(2,3\text{BTCOH}_2)]$.

4.2.4.2. Structure de $[\text{CuCl}_2(2,3\text{BTCOH}_2)]$

Les résultats de l'analyse élémentaire correspondent à la formule brute proposée. La présence de l'hydroxyle est confirmée par la présence de la bande $\nu(\text{OH})$ à 3217 cm^{-1} . Les nombres d'ondes des vibrations $\nu(\text{M-N})$, $\nu(\text{M-X})$ à 337 et 218 cm^{-1} respectivement correspondent à des liaisons de coordination Cu-N d'une part et Cu-Cl, d'autre part. En revanche, nous n'avons pas trouvé de bandes correspondant à une liaison de coordination cuivre-oxygène. Ce complexe montre que le cuivre est dans une géométrie intermédiaire entre tétraèdre et plan-carré (Figure 4-31) comme déjà observé dans des composés similaires [25, 26].

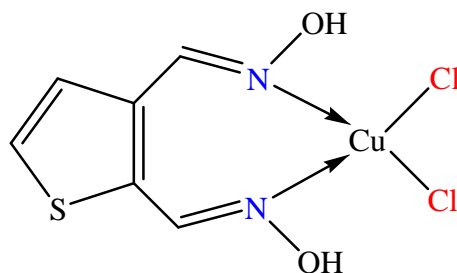


Figure 4-31 : Structure de $[\text{CuCl}_2(2,3\text{BTCOH}_2)]$.

4.2.4.3. Structure de $[\text{CuBr}(2,3\text{BTCOH})]_2$

Les résultats de l'analyse élémentaire sont compatibles avec la formule brute proposée. La présence de l'hydroxyle est confirmée par la présence de la bande $\nu(\text{OH})$ à 3225 cm^{-1} . Les nombres d'ondes des vibrations $\nu(\text{M-N})$, $\nu(\text{M-O})$, $\nu(\text{M-X})$ à 311 , 494 et 224 cm^{-1} respectivement correspondent à des liaisons de coordination Cu-N, Cu-O et

Cu-Br. Chaque molécule de ligand est quasiment plane et l'ion cuivre (II) présente une géométrie tétraédrique avec les liaisons suivantes : une liaison de coordination avec chaque atome d'azote des groupements oxime du ligand, une liaison avec l'ion bromure et la quatrième liaison avec l'atome d'oxygène (oximato) de l'autre molécule de ligand. Ainsi, ces atomes d'oxygène forment un pont entre les deux parties symétriques de la molécule complexe (Figure 4-32) [27, 28].

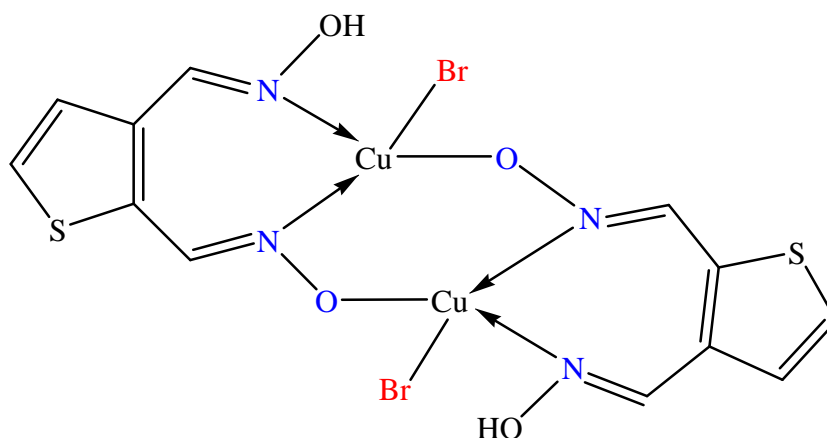


Figure 4-32 : Structure de $[\text{CuBr}(2,3\text{BTCHO})]_2$.

4.2.4.4. Structure de $[\text{CdBr}_2(2,3\text{BTCHO}_2)]$

La présence de l'hydroxyle est confirmée par la présence de la bande $\nu(\text{OH})$ à 3365 cm^{-1} . Les nombres d'ondes des vibrations $\nu(\text{M-N})$, $\nu(\text{M-X})$ à 369 et 232 cm^{-1} respectivement correspondent à des liaisons de coordination Cd-N et Cd-Br . Ce complexe de cadmium (Figure 4-33) présente la géométrie tétraédrique habituelle pour ce type de composés [29].

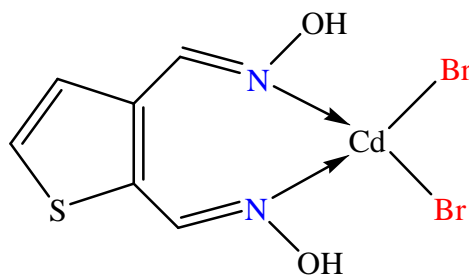


Figure 4-33 : Structure de $[\text{CdBr}_2(2,3\text{BTCHO}_2)]$.

5. CONCLUSION

Les oximes monofonctionnelle et bifonctionnelle forment des complexes mononucléaires et binucléaires. Dans les complexes mononucléaires, l'oxime participe à la coordination à travers l'atome d'azote de l'oxime uniquement. Dans les complexes binucléaires, l'oxime participe à la coordination d'une part à travers l'atome d'azote et, d'autre part, grâce à l'atome d'oxygène de l'hydroxyle.

La mono-oxime 3TCOH forme des complexes octaédriques avec les sels de Co(II), Ni(II) et CuCl₂. Elle conduit à un complexe tétraédrique avec le bromure cuivrique.

Les complexes obtenus à partir de 3TCOH sont comparables à ceux décrits pour la 2-furfuraldoxime dont les complexes de Co(II), Ni(II) ont pour formule [MX₂L₄] et ceux de Cu(II) sont de la forme [MX₂L₂] (où L est la 2-furfuraldoxime) [12, 30].

Pour la bis(oxime), aucun réarrangement n'apparaît au cours de la complexation et dans les complexes obtenus les deux groupements fonctionnel participent à la coordination. De plus, nous rencontrons également dans cette série un complexe binucléaire avec le bromure de cuivre(II).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Chakravorty, *Coord. Chem. Rev.* 13 (1974) 1-48.
- [2] C. J. Milios, T. C. Stamatatos, S. P. Perlepes, *Polyhedron* 25 (2006) 134-194.
- [3] J. T. Li, X. L. Li, T. S. Li, *Ultrason. Sonochem.* 13 (2006) 200-202.
- [4] N. Gharah, S. Chakraborty, A. K. Mukherjee, R. Bhattacharyya, *Inorg. Chim. Acta.* 362 (2009) 1089-1100.
- [5] J. Bourguignon, J. C. Delahaye, G. Queguiner, P. Pastour, *C. R. Acad. Sc. Paris ser. C* 276 (1973) 871-874.
- [6] S. Yamabe, N. Tsuchida, S. Yamazaki, *J. Org. Chem* 70 (2005) 10638-10644.
- [7] L. F. Xiao, C. G. Xia, J. Chen, *Tetrahedron Lett.* 48 (2007) 7218-7221.
- [8] C. L. Allen, C. Burel, J. M. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* 51 (2010) 2724-2726.
- [9] M. Zhu, C. Cha, W. P. Deng, X. X. Shi, *Tetrahedron Lett.* 47 (2006) 4861-4863.
- [10] L. Field, P. B. Hughmark, S. H. Shumaker, W. S. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 1983-1987.
- [11] C. L. Allen, R. Lawrence, L. Emmett, J. M. J. Williams, *Adv. Synth. Catal.* 353 (2011) 3262-3268.
- [12] G. Bouet, J. Dugué, *Transition Met. Chem.* 14 (1989) 356-360.
- [13] L. Chertanova, Gc. Pascard, A. Sheremetev, *Acta Cryst. B* 50 (1994) 708-716.
- [14] Z. Ciunik, *J. Mol. Struct.* 385 (1996) 89-98.
- [15] A. Gupta, R. K. Sharma, R. Bohra, V. K. Jain, J. E. Drake, M.L B. Hursthouse, M. E. Light, *J. Organomet. Chem.* 645 (2002) 118-126.
- [16] M. Moszner, M. Kubiak, J. J. Ziolkowski, *Inorg. Chem. Acta.* 357 (2004) 115-124.
- [17] P. Parthiban, S. Kabilan, V. Ramkumar, Y. T. Jeong, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 20 (2010) 6452-6458.
- [18] P. Chadha, B. D. Gupta, K. Mahata, *Organometallics* 25 (2006) 92-98.
- [19] S. Mukherjee, B. A. Patel, S. Bhaduri, *Organometallics* 28 (2009) 3074-3078.
- [20] L. F. Szczepura, J. G. Muller, C. A. Bessel, R. F. See, T. S. Janik, M. R. Churchill, K. J. Takeuchi, *Inorg. Chem* 31 (1992) 859-869.
- [21] B. Sen, M. E. Pickerell, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 35 (1973) 2573-2575.
- [22] I. Georgieva, N. Trendafilova, G. Bauer, *Spectrochim. Acta A* 63 (2006) 403-415.
- [23] Y. Y. Scaffidi-Domianello, K. Meelich, M. A. Jakupc, V. B. Arion, V.Y. Kukushkin, M. Galanski, B. K. Keppler, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 5669-5678.
- [24] E. O. Schlemper, R. K. Murmann, *Inorg. Chem.* 22 (1981) 1077-1081.
- [25] M. Megnamisi-Belombe, P. Singh, D. E. Bolster, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2578-2582.
- [26] S. Kawata, S. Kitagawa, H. Machida, T. Nakamoto, M. Kondo, M. Katada, K. Kikuchi, I. Ikemoto, *Inorg. Chim. Acta.* 229 (1995) 211-219.
- [27] G. A. Nicholson, C. R. Lazarus, B. J. Mc Cormick, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 192-195.
- [28] G. A. Nicholson, J. L. Petersen, B. J. Mc Cormick, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 195-200.
- [29] E. Canpolat, A. Yazici, M. Kaya, *Transition Met. Chem* 31 (2006) 653-657.
- [30] G. Bouet, J. Dugué, F. Keller-Besrest, *Transition Met. Chem.* 15 (1990) 5-8.

Chapitre 5

Activités biologiques

1. INTRODUCTION

Les thiosemicarbazones, les semicarbazones et leurs complexes possèdent un large spectre d'applications biologiques et/ou thérapeutiques. Ainsi, elles ont été étudiées pour leurs propriétés antitumorales, antivirales (y compris contre le VIH), antibactériennes, antipaludiques, antifongiques, anti-inflammatoires [1-6], etc...

Les oximes ont également fait l'objet d'études pour plusieurs applications biologiques telles que des propriétés antifongiques [7], antimicrobiennes [8, 9], cytotoxiques [10].

Les études biologiques portant sur les thiosemicarbazones et les semicarbazones montrent que la complexation peut renforcer leurs propriétés biologiques, comme dans le cas de la salicylaldéhyde N(4)-phénylthiosemicarbazone, dont le complexe avec le cuivre(II) montre une activité antifongique plus forte que celle du ligand [11, 12].

Il arrive parfois que la complexation ne modifie pas l'activité du ligand comme dans le cas des complexes de la 5-méthyl 2-furfural thiosemicarbazone avec le nickel(II) et le cuivre(II). Leur activité antifongique est similaire à celle des sels métalliques correspondants [13], voire inférieure.

Pour certains ligands, la complexation peut modifier l'activité cytotoxique de celui-ci. Ceci a été observé dans le cas des complexes du cobalt(III) et du cuivre(II) avec la thiophène-2-carbaldéhyde thiosemicarbazone pour lesquels la cytotoxicité des complexes est supérieure à celle des ligands [14].

Plusieurs articles montrent que le groupement fonctionnel thiosemicarbazone et ses dérivés possèdent des activités biologiques. Par exemple, la N(4)-tolyl-2-benzoylpyridine thiosemicarbazone et ses complexes avec le cuivre(II) ont montré une activité inhibitrice sur la croissance de *Candida albicans* [15]. Au laboratoire, nous avons évalué l'activité antifongique des dérivés de la 5-méthyl-2-furfural thiosemicarbazone sur trois champignons pathogènes de l'homme dont deux levures du genre *Candida*, *C. albicans* et

C. glabrata et un champignon filamenteux, *Aspergillus fumigatus*. Nous avons alors montré que le ligand ne présente aucune activité sur les souches utilisées, par contre ses complexes de nickel et de cuivre ont des activités significatives du même ordre que leurs sels métalliques [13].

Les trois groupements fonctionnels thiosemicarbazone, semicarbazone et oxime ont été également testés pour leurs éventuelles propriétés antibactériennes. Ainsi, la benzyloxybenzaldéhyde-4-phényl-3-thiosemicarbazone et son complexe avec le chlorure de nickel sont inactifs sur *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* et *Staphylococcus aureus*, alors que son complexe avec le chlorure de cuivre est actif. Néanmoins, dans ce cas, cette activité est légèrement inférieure à celle de l'ampicilline ou de la tétracycline [16]. L'isatin-3-thiosemicarbazone conduit à des complexes avec notamment le Co(II), le Ni(II), le Cu(II) et le Zn(II). Tous les complexes ont montré une activité antifongique et antibactérienne supérieure à celle du ligand et c'est le complexe de zinc(II) qui apparaît le plus actif pour l'activité antibactérienne [17].

Dans les molécules actives sur les champignons pathogènes, le cycle thiophénique est rarement isolé, il est généralement associé au minimum à un second cycle aromatique, parfois azoté. Ainsi, par exemple, il est possible de trouver un thiophène associé à une chaîne comportant deux triples liaisons et une double liaison carbone-carbone [18]. Dans le cas de composés polycycliques, nous pouvons trouver des cycles quinoniques accolés [19] ou des cycles benzéniques accolés associés à un cycle pyridinique [20]. Ces exemples sont représentatifs des dérivés du thiophène testés principalement pour leur activité antifongique.

Les genres *Candida* et *Aspergillus* comportent des espèces pathogènes pour l'homme. Les levures du genre *Candida* sont des espèces saprophytes chez l'homme, présentes normalement dans le tube digestif. Cependant, l'hôte peut devenir sensible et développer une infection opportuniste : une candidose. La levure, au départ saprophyte, donc en faible quantité, se multiplie sous l'action de divers facteurs anormaux aboutissant à une colonisation. La candidose correspond à une étape de véritable infection et d'envahissement tissulaire par la levure. Il existe des candidoses buccales (le muguet), digestives, uro-génitales, dermatologiques pouvant aller jusqu'à une septicémie. Enfin, l'utilisation massive des antifongiques a conduit à de nombreuses résistances y compris

vis-à-vis des levures [21, 22]. Ces dernières sont responsables d'infections, particulièrement chez des patients en immunodépression dans des contextes divers tels que mucoviscidose ou SIDA.

Le genre *Aspergillus* est très répandu dans la nature, c'est un champignon filamenteux saprophyte contaminant les cavités accessibles chez l'homme : appareil respiratoire supérieur, conduits auditifs... et l'espèce la plus pathogène est *Aspergillus fumigatus* [23]. L'aspergillose se manifeste principalement par des troubles pulmonaires conduisant à des pneumopathies aiguës, de la bronchite voire de l'asthme.

Dans ce contexte, nous avons choisi d'évaluer l'activité antifongique potentielle de nos composés thiophéniques monocycliques (ligands et complexes) vis-à-vis de ces trois souches les plus communes qui ont de plus en plus tendance à développer des résistances aux principes actifs habituellement utilisés.

Enfin, pour les composés présentant une activité antifongique notable, nous avons réalisé des tests de cytotoxicité soit sur cultures cellulaires soit sur des larves d'*Artemia salina*.

2. DETERMINATION DE L'ACTIVITE ANTIFONGIQUE

Un screening des activités antifongiques a été réalisé selon deux méthodes recommandées par le NCCLS (National Committee for Clinical Laboratory Standards), l'une en milieu solide, par mesure du diamètre d'inhibition, l'autre en milieu liquide par détermination des CMI₈₀ (ou Concentration minimum qui inhibe 80 % de la croissance fongique).

2.1. Microorganismes utilisés et conditions de culture

L'activité antifongique des ligands et des complexes a été évaluée sur des espèces fongiques référencées dans des collections européennes telles que Centraal Bureau voor Schimmelcultures (CBS) à Delft (Pays-Bas) et l'Institut d'Hygiène et d'Epidémiologie (IHEM) (Bruxelles, Belgique), ainsi que le Laboratoire de Parasitologie-Mycologie du

Centre Hospitalier et Universitaire d'Angers (LMA). Les références des différentes souches fongiques étudiées sont indiquées dans le tableau 5-1 et leurs photos sont présentées à la figure 5-1.

Espèces fongiques	Références
<i>Candida albicans</i>	ATCC 663.90
<i>Candida glabrata</i>	LMA 90-1085
<i>Aspergillus fumigatus</i>	CBS 113.26

Tableau 5-1 : Références des espèces fongiques isolées de patients.

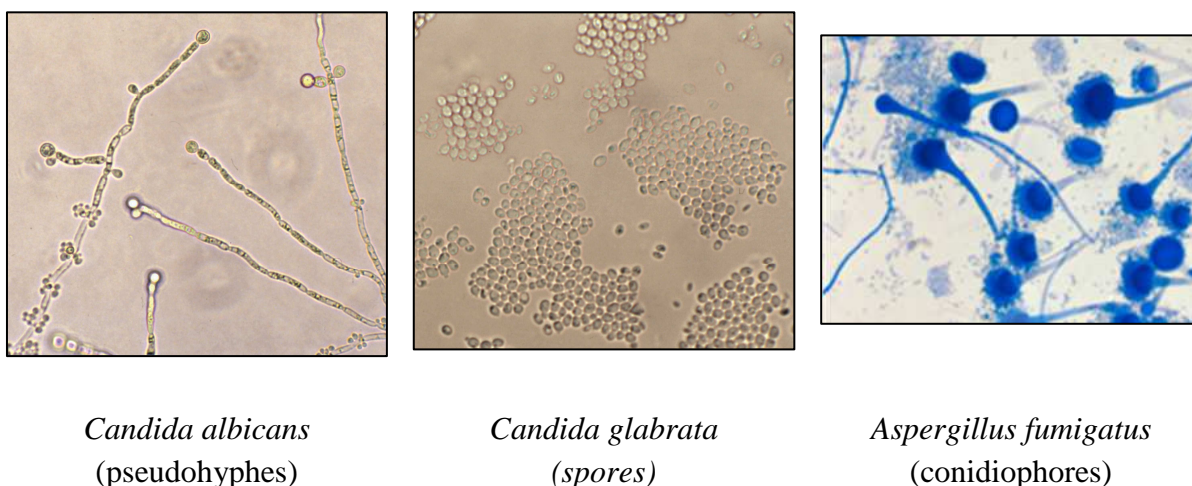


Figure 5-1 : Photographies microscopiques (x 40) des trois souches étudiées.

Les souches sont conservées au LMA soit sous forme lyophilisée à -4 °C, soit sous cryobilles à -20 °C. Après repiquage, les souches sont cultivées et entretenues à 37 °C pendant 48 heures pour les levures et pendant 72 heures pour les champignons filamenteux.

2.2. Méthode de diffusion en milieu solide

La détermination de l'activité antifongique des différents composés (ligands, sels métalliques, complexes et DMSO) a été effectuée dans un premier temps en employant la méthode de diffusion sur disque utilisée habituellement pour les levures, et adaptée ici pour les champignons filamenteux comme *A. fumigatus*.

2.2.1. Préparation des suspensions fongiques

Après incubation, les suspensions ont été préparées de la manière suivante :

- Pour les levures, en diluant une colonie de 2 mm de diamètre dans 9 mL d'eau distillée stérile.
- Dans le cas d'*Aspergillus*, les conidies sont récupérées après un raclage par 2 fois 10 mL d'eau distillée stérile. L'ensemble est centrifugé pendant 5 minutes à 3500 tours par minute et le surnageant de culture obtenu est ensuite ajusté à une valeur d'absorbance comprise entre 0,06 et 0,1 à 630 nm.

2.2.2. Préparation des solutions des composés

Une solution stock des composés est préparée dans du DMSO à une concentration finale de 10 mg.mL⁻¹. Vingt cinq microlitres correspondant à 250 µg, sont déposés sur des disques en papier de 12 mm de diamètre (Ref 06234304, Prolabo, Gradignan, France).

2.2.3. Mesure de l'activité antifongique

Dix millilitres de la suspension fongique sont déposés par inondation à la surface de boîtes de Pétri de 90 mm de diamètre contenant un milieu casitone gélosé. L'excès de la suspension est rejeté et les boîtes de Pétri sont séchées à 37 °C pendant 15 min. Après évaporation du solvant, les disques imprégnés de la solution des composés sont appliqués au centre de la boîte de Pétri. Un contrôle négatif est effectué après dépôt de 25 µL de DMSO sur un disque stérile. Un témoin positif est réalisé par dépôt d'une tablette Néosensitabs® imprégnée d'Amphotéricine B.

Après incubation, l'activité antifongique est estimée par mesure du diamètre de la zone d'inhibition autour de chaque disque.

2.3. Méthode de diffusion en milieu liquide

2.3.1. Préparation de l'inoculum fongique

L'effet des ligands, des complexes, des halogénures métalliques correspondants et du DMSO sur la croissance fongique des différentes espèces de champignons a été évalué d'après la méthode M27-A recommandée par le National Committee for Clinical Laboratory Standards [6, 8] selon une technique en microdilution utilisant des microplaques. De nombreux travaux ont montré que cette méthode concordait de manière satisfaisante avec la méthode préconisée en macrodilution [3].

2.3.1.1. *Récupération des spores*

Après 48 heures d'incubation pour les levures et 72 heures d'incubation à 37 °C pour les filamenteux, la surface de la gélose est raclée deux fois à l'aide de 10 mL d'eau distillée stérile. Après centrifugation à 3500 tours par minute pendant 5 min, le culot est repris par 5 mL d'eau distillée stérile. Pour les filamenteux, le filtrat est récupéré. Les suspensions obtenues sont ajustées à une absorbance à 630 nm comprise entre 0,06 et 0,1, correspondant à une concentration finale de $2,5 \cdot 10^6$ et $5 \cdot 10^6$ spores.mL⁻¹.

2.3.1.2. *Préparation et ensemencement du milieu de culture liquide*

Le milieu de culture liquide utilisé est un milieu de référence pour tester les agents antifongiques. Il est constitué de RPMI 1640 (Roswell Park Memory Institute), de L-glutamine de concentration finale 2 mmol.L⁻¹, le tout tamponné à pH = 7 par l'acide 3-(N-morpholino) propane sulfonique (MOPS) à 0,165 mol.L⁻¹ en concentration finale [24].

L'ensemencement du milieu consiste à effectuer une dilution de la suspension fongique précédente par deux cascades : la première au centième dans l'eau physiologique stérile et la deuxième au dixième en milieu RPMI de manière à obtenir un inoculum de concentration finale comprise entre $2,5 \cdot 10^3$ et $5 \cdot 10^3$ spores.mL⁻¹.

2.3.2. Préparation des solutions stocks de composés

Les complexes ont été solubilisés dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) de manière à obtenir une concentration stock à 10 mg.mL^{-1} . En parallèle, une gamme de dilutions en cascade au demi dans le DMSO a été préparée, avec des concentrations s'échelonnant de 10 à $0,075 \text{ mg.mL}^{-1}$.

2.3.3. Evaluation de l'activité antifongique

Chaque dilution des divers composés a été testée vis-à-vis des trois espèces de champignon : *C. albicans*, *C. glabrata* et *A. fumigatus*. La méthode en microdilution est réalisée en triple pour chaque dilution sur des microplaques de 96 puits. Dans chaque puits de la microplaque sont déposés $195 \text{ }\mu\text{L}$ de milieu RPMIensemencé à $10^3 \text{ spores.mL}^{-1}$ de la souche fongique et $5 \text{ }\mu\text{L}$ du composé à tester aux différentes concentrations. Les concentrations finales se répartissent sur une gamme allant de 250 à $1.95 \text{ }\mu\text{g.mL}^{-1}$. Parallèlement, des contrôles de croissance et de stérilité ont été réalisés. Pour la croissance, il y a omission du composé testé mais pas de son solvant ($5 \text{ }\mu\text{L}$ de DMSO pur) et, pour la stérilité par omission du champignon. En outre, un contrôle de solubilité du composé pour chaque dilution est également effectué par omission du champignon, en vérifiant l'absence de précipitation.

Après répartition des essais et contrôles sur les microplaques, celles-ci sont mises en incubation à $37 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 72 h pour *Aspergillus* et durant 48 h pour les levures. La croissance est finalement appréciée par lecture spectrophotométrique du trouble à 630 nm .

La concentration minimale inhibitrice (CMI) qui correspond à la concentration minimale en composé testé provoquant $100 \text{ } \%$ d'inhibition de croissance du champignon doit ensuite être calculée. Cependant, l'appréciation de ce seuil étant difficile en raison d'une croissance résiduelle fongique toujours présente (phénomène de traîne), la CMI_{80} est préférée. Sur la moyenne des triplicats, cette concentration est celle qui induit $80 \text{ } \%$ d'inhibition de croissance par rapport au témoin de croissance qui correspond à $100 \text{ } \%$ en tenant compte du témoin précipitation du composé.

3. DETERMINATION DE L'ACTIVITE BACTERIOSTATIQUE

3.1. Souches bactériennes testées

L'activité antibactérienne des extraits et des fractions a été évaluée sur 21 souches bactériennes obtenues au laboratoire de Bactériologie du Centre Hospitalier Universitaire d'Angers. Parmi ces 21 souches, certaines sont des souches de référence et d'autres des souches isolées chez des patients présentant une infection bactérienne. Ces souches sont réparties selon le tableau 5-2.

Souches	Références
<i>Acinetobacter baumannii</i>	RCH
<i>Acinetobacter baumannii</i>	SAN008
<i>Acinetobacter baumannii</i>	12
<i>Acinetobacter baumannii</i>	AYE
<i>Acinetobacter baumannii</i>	CIP7034
<i>Acinetobacter baumannii</i>	CIP107292
<i>Acinetobacter baumannii</i>	CIP5377
<i>Staphylococcus aureus</i>	ATCC25923
<i>Staphylococcus aureus</i> résistant à la méticilline (SARM)	0706C0025
<i>Staphylococcus aureus</i> résistant à la méticilline (SARM)	0702E0196
<i>Staphylococcus aureus</i> sensible à la méticilline (SASM)	0703H0036
<i>Staphylococcus aureus</i> sensible à la méticilline (SASM)	0701A0095
<i>Escherichia coli</i>	ATCC25922
<i>Escherichia coli</i>	0705A0434
<i>Enterobacter cloacae</i>	0705A1743
<i>Enterobacter aerogenes</i>	0705A0867
<i>Klebsiella oxytoca</i>	0705C0187
<i>Salmonella enteritidis</i>	4
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	ATCC27853
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	0704C0134
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	0703C0259

Tableau 5-2 : Références des souches bactériennes testées.

3.2. Préparation des solutions

Les tests des divers composés (complexes, halogénures, ligands, solvant) ont été réalisés en suivant les recommandations de Comité de l'Antibiogramme de la Société Française de Microbiologie (CA-SFM, www.sfm.asso.fr). Une solution stock à 20 mg.mL⁻¹ de chaque composé est préparée stérilement dans le DMSO. Des dilutions en série sont ensuite réalisées et 100 µL de chaque dilution sont additionnés à 19,9 mL d'agar Mueller Hinton et coulés dans des boîtes de Pétri. Pour chaque composé testé, les concentrations utilisées sont : 1, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80 et 100 µg. mL⁻¹.

3.3. Préparation de l'inoculum bactérien

Une quantité d'environ 2.10⁴ bactéries, en suspension dans une solution stérile de chlorure de sodium (0,15 mol.L⁻¹) est inoculée sur des boîtes de Pétri en utilisant un inoculateur multipoint (AQS, England). Les boîtes sont mises à incuber pendant 24 heures à 37 °C. La concentration minimale inhibitrice (CMI) est finalement exprimée en µg.mL⁻¹.

4. EVALUATION DE LA CYTOTOXICITE

La cytotoxicité a été évaluée à l'Institut de Chimie des Substances Naturelles à Gif sur Yvette, sur des cellules MRC5 dans le DMSO à 10⁻⁵ et 10⁻⁶ mol.L⁻¹ selon la procédure décrite par Moret *et al.* [25]. Le taxotère est utilisé comme substance de référence.

5. RESULTATS DES ACTIVITES BIOLOGIQUES

Seule la première série de complexes avec 3TTSCH a montré des diamètres d'inhibition en milieu solide supérieurs à zéro. Ainsi, par souci de clarté, les valeurs nulles obtenues en milieu solide pour les autres séries de composés ont été volontairement omises dans les tableaux de résultats.

5.1. 3TTSCH et ses complexes

5.1.1. Activité antifongique

Le ligand, ses complexes et leurs sels ont été évalués sur les trois espèces fongiques précisées dans le tableau 5-1.

En milieu solide, les résultats (Tableau 5-3) montrent que les complexes de cadmium sont les plus actifs avec des valeurs supérieures à celles obtenues avec la substance de référence, l'amphotéricine B (utilisée à des concentrations massiques identiques à celles des composés testés). Les autres complexes ont des valeurs d'inhibition du même ordre de grandeur que celui du ligand : entre 13 et 21 mm sur *C. albicans* et entre 0 et 27 mm sur *C. glabrata*. En revanche le complexe $[\text{CuBr}_2(3\text{TTSCH})]$ reste totalement inactif sur les trois souches testées.

Les halogénures métalliques CoCl_2 , NiBr_2 et ZnCl_2 ne montrent aucune activité antifongique sur toutes les souches testées. Par ailleurs, les sels de cadmium CdCl_2 , CdBr_2 ont des activités similaires à celles de leurs complexes respectifs.

En milieu liquide, les activités antifongiques observées précisément en milieu solide sont conservées. Cependant, certains composés considérés comme inactifs, ont montré des valeurs de CMI_{80} notables, spécialement sur *C. glabrata*.

Par exemple, les complexes $[\text{Co}(3\text{TTSC})_2]$ et $[\text{CuBr}(3\text{TTSC})]_2$ présentent des valeurs faibles de sensibilité en milieu solide sur les deux espèces de levures (avec des diamètres d'inhibition de 18 mm pour le premier et 13 ou 0 mm pour le second respectivement), alors que les valeurs de CMI_{80} sont notables, principalement sur *C. glabrata* ($\text{CMI}_{80} = 16 \mu\text{g. mL}^{-1}$ pour le premier et 62 pour le second).

Parmi cette série de complexes, ceux à base de cadmium ont des valeurs les plus marquantes, à la fois en milieu solide et en milieu liquide. De même, dans ce groupe de complexes, ce sont les seuls qui sont actifs sur *A. fumigatus* avec des valeurs de CMI_{80} supérieures à celles des halogénures correspondants.

Composés	Espèce fongique		
	<i>C. albicans</i>	<i>C. glabrata</i>	<i>A. fumigatus</i>
3TTSCH	<u>18</u> /250 (135.10^{-5})	<u>27</u> /250 (135.10^{-5})	> 250
[Co(3TTSC) ₂]	<u>18</u> /250 ($58,5.10^{-5}$)	<u>18</u> /16 ($3,74.10^{-5}$)	> 250
[Ni(3TTSC) ₂]	<u>21</u> /250 ($58,5.10^{-5}$)	<u>0</u> /125 ($29,5.10^{-5}$)	> 250
[CuCl(3TTSC)] ₂	<u>18</u> /31 ($5,47.10^{-5}$)	<u>35</u> /31 ($5,47.10^{-5}$)	> 250
[CuBr(3TTSC)] ₂	<u>13</u> /31 ($4,73.10^{-5}$)	<u>0</u> /62 ($9,46.10^{-5}$)	> 250
[CuBr ₂ (3TTSCH)]	<u>0</u> /250 ($61,2.10^{-5}$)	<u>0</u> /125 ($30,6.10^{-5}$)	> 250
[ZnCl ₂ (3TTSCH) ₂]	<u>17</u> /125 ($24,7.10^{-5}$)	<u>18</u> /16 ($3,16.10^{-5}$)	> 250
[CdCl ₂ (3TTSCH)]	<u>27</u> /31 ($8,41.10^{-5}$)	<u>0</u> /31 ($8,41.10^{-5}$)	<u>50</u> /8 ($2,17.10^{-5}$)
[CdBr ₂ (3TTSCH)]	<u>25</u> / 62 ($13,6.10^{-5}$)	<u>40</u> / 31 ($6,78.10^{-5}$)	<u>50</u> / 16 ($3,39.10^{-5}$)
[CdBr ₂ (3TTSCH) ₂]	<u>27</u> /62 ($9,64.10^{-5}$)	<u>40</u> /31 ($4,82.10^{-5}$)	<u>52</u> / 16 ($2,41.10^{-5}$)
CdCl ₂	<u>26</u> /31 ($16,7.10^{-5}$)	<u>45</u> /31 ($16,7.10^{-5}$)	<u>55</u> /62 ($33,4.10^{-5}$)
CdBr ₂	<u>25</u> /62 ($22,8.10^{-5}$)	<u>40</u> /62 ($22,8.10^{-5}$)	<u>55</u> /31 ($11,4.10^{-5}$)
Amphotéricine B	<u>30</u> /0,13 ($1,3.10^{-7}$)	<u>25</u> /0,5 ($5,4.10^{-7}$)	<u>30</u> /8 ($8,6.10^{-5}$)

Tableau 5-3 : Activités antifongiques : diamètre d'inhibition en mm/CMI₈₀ en $\mu\text{g.mL}^{-1}$ (CMI₈₀ en mol.L^{-1}) pour 3TTSCH et ses complexes (Les valeurs pour l'amphotéricine B serviront de référence également pour les tableaux suivants).

Il faut noter que pour les trois complexes de cadmium, la toxicité sur les cellules MRC5 a été négative à la concentration de $1 \mu\text{g.mL}^{-1}$ et largement diminuée (de 30 à 100 %) à $10 \mu\text{g.mL}^{-1}$, en comparant avec les valeurs obtenues pour les halogénures (Tableau 5-10).

Ainsi, l'ion métallique libre est plus toxique que ses complexes. Ceci peut s'expliquer probablement par la baisse de la biodisponibilité de l'ion métallique complexé [26]. Les complexes [CdCl₂(3TTSCH)], [CdBr₂(3TTSCH)] et [CdBr₂(3TTSCH)₂] peuvent paraître plus intéressants pour une utilisation thérapeutique comme antifongiques, principalement sur *A. fumigatus* avec une valeur élevée de diamètre d'inhibition entre 50 et 55 mm. Nous devons noter que les halogénures CoCl₂, NiBr₂, ZnCl₂ ne présentent aucune activité dans les mêmes conditions expérimentales. Cet effet a déjà été décrit pour d'autres complexes de cadmium actifs sur *Aspergillus niger* qui sont actifs, tout en étant moins

toxiques que l'ion Cd^{2+} libre [26]. Nous pouvons remarquer que les complexes de cadmium nécessitent une concentration molaire moins élevée que les halogénures correspondants pour atteindre la CMI_{80} .

5.1.2. Activité antibactérienne

Ces composés ont également été évalués pour leur activité antibactérienne (Tableau 5-4). Aucune inhibition de la croissance bactérienne n'a été observée pour le ligand. En revanche, la coordination des ions métalliques, en particulier le cadmium avec le ligand s'est traduite par la présence d'une activité anti-bactérienne des complexes testés. A l'opposé, les complexes $[\text{Ni}(\text{3TTSC})_2]$, $[\text{ZnCl}_2(\text{3TTSCH})_2]$ se sont révélés sans activité comme cela a été décrit dans la littérature [27, 28]. En effet, les complexes de cadmium présentent des valeurs significatives de CMI de 10 à 30 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ vis-à-vis des souches de *S. aureus* (MSSA souches 0703H0036 et MSSA 0701A0095). Quelques activités isolées sont également à noter sur les souches résistantes à la méticilline : *S. aureus* (MRSA) ou sensibles à celle-ci : *S. aureus* (MSSA) pour les complexes de Co(II) et de Cu(II). En revanche, toutes les souches de *P. aeruginosa* sont insensibles à tous les composés testés. De même, de faibles activités sont observées pour les bactéries appartenant aux espèces *E. Coli*, *E. cloacae* et *aerogenes*, *K. oxytoca* et *S. enteridis*.

Espèce bactérienne	3TTSCH	[CdCl ₂ (LH)]	[CdBr ₂ (LH) ₂]	[CdBr ₂ (LH)]
<i>Acinetobacter baumannii</i> RCH	>100	40	80	80
<i>A. baumannii</i> SAN008	>100	40	80	80
<i>A. baumannii</i> 12	>100	60	80	80
<i>A. baumannii</i> AYE	>100	40	50	60
<i>A. baumannii</i> CIP7034	>100	60	80	80
<i>A. baumannii</i> CIP107292	>100	40	50	60
<i>A. baumannii</i> CIP5377	>100	40	80	80
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC25923	>100	100	>100	100
MRSA clinical isolate 0706C0025	>100	60	80	80
MRSA clinical isolate 0702E0196	>100	>100	>100	>100
MSSA clinical isolate 0703H0036	>100	10	20	20
MSSA clinical isolate 0701A0095	>100	20	20	30
<i>Escherichia coli</i> ATCC25922	>100	100	>100	>100
<i>E. coli</i> clinical isolate 0705A0434	>100	>100	>100	>100
<i>Enterobacter cloacae</i> clinical isolate 0705A1743	>100	>100	>100	>100
<i>Enterobacter aerogenes</i> clinical isolate 0705A0867	>100	>100	>100	>100
<i>Klebsiella oxytoca</i> clinical isolate 0705C0187	>100	60	>100	>100
<i>Salmonella enteritidis</i> 4	>100	80	>100	>100
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC27853	>100	>100	>100	>100
<i>P. aeruginosa</i> clinical isolate 0704C0134	>100	>100	>100	>100
<i>P. aeruginosa</i> clinical isolate 0703C0259	>100	>100	>100	>100

Tableau 5-4 : Concentration minimale inhibitrice ($\mu\text{g.mL}^{-1}$) sur les souches bactériennes gram+ et gram- (LH = 3TTSCH).

Les complexes de cadmium montrent une activité remarquable sur toutes les souches *A. baumannii* (MIC entre 40 et 80 $\mu\text{g.mL}^{-1}$). Cette souche est impliquée dans des infections nosocomiales, associées à une morbidité et une mortalité notable, spécialement dans les unités de soins intensifs. Cette bactérie persiste dans l'environnement médical et les épidémies apparaissant dans les unités de soins intensifs ont été souvent attribuées à la transmission *via* les équipements de ventilation, de patient à patient, par les personnels de soins. Ainsi, des nouveaux composés antibactériens sont utilisés pour désinfecter les équipements, ils permettent de diminuer les infections pour l'homme causées par

A. baumannii, Les complexes de cadmium qui présentent une activité antibactérienne significative spécialement contre les souches *A. baumannii* pourraient être utilisés dans ce sens.

5.2. 2,3BTSTCH₂ et ses complexes

Les résultats des tests antifongiques en milieu solide et liquide (Tableau 5-5) montrent encore une fois, que les complexes de cadmium sont les plus actifs parmi tous les composés testés. En milieu solide, les valeurs de diamètre d'inhibition sont égales ou inférieures à celle de l'amphotéricine B : 19 à 20 mm pour *C. albicans*, 21 à 30 mm pour *C. glabrata* et, pour *A. fumigatus*, elles sont plus importantes que celle de l'amphotéricine B : 34 à 36 mm. De même, en milieu liquide, les valeurs s'échelonnent entre 8 et 62 $\mu\text{g.mL}^{-1}$. Ces valeurs sont légèrement moins importantes que celles des halogénures correspondants en milieu solide (Tableau 5-3). Cependant, l'activité apparaît pour des dilutions plus importantes en milieu liquide (Tableau 5-5). Les autres complexes ainsi que le ligand restent totalement inactifs sur ces deux souches de levures, excepté pour le complexe $[\text{NiCl}(2,3\text{BTSTCH})]\text{Cl}$ qui montre une CMI_{80} de 62 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ sur *C. glabrata*. Aucune activité sur *A. fumigatus* n'a été décelée pour les complexes autres que ceux à base de cadmium.

Composé	Espèce fongique		
	<i>C. albicans</i>	<i>C. glabrata</i>	<i>A. fumigatus</i>
2,3BTSTCH ₂	> 250	> 250	> 250
$[\text{NiCl}(2,3\text{BTSTCH})]\text{Cl}$	250 ($65,3.10^{-5}$)	62 ($16,3.10^{-5}$)	> 250
$[(\text{NiBr}_2)_2(2,3\text{BTSTCH}_2)]$	> 250	250 ($34,6.10^{-5}$)	> 250
$[\text{Cu}(2,3\text{BTSTC})]$	250 ($71,4.10^{-5}$)	> 250	> 250
$[\text{Cu}_2\text{Br}_2(2,3\text{BTSTC})]$	250 ($43,1.10^{-5}$)	> 250	> 250
$[\text{ZnCl}_2(2,3\text{BTSTCH}_2)]$	> 250	> 250	> 250
$[\text{CdCl}_2(2,3\text{BTSTCH}_2)]$	<u>19</u> /8 ($1,70.10^{-5}$)	<u>21</u> /31 ($6,6.10^{-5}$)	<u>34</u> /8 ($1,70.10^{-5}$)
$[\text{CdBr}_2(2,3\text{BTSTCH}_2)]$	<u>20</u> /16 ($2,86.10^{-5}$)	<u>30</u> /62 ($11,1.10^{-5}$)	<u>36</u> /8 ($1,43.10^{-5}$)

Tableau 5-5 : Activités antifongiques : diamètre d'inhibition en mm/ CMI_{80} en $\mu\text{g.mL}^{-1}$ (CMI_{80} en mol.L^{-1}) du 2,3BTSTCH₂ et de ses complexes.

5.3. 3STCH et ses complexes

Les résultats, sous la forme de CMI_{80} sont donnés dans le tableau 5-6.

Composé	Espèce fongique		
	<i>C. albicans</i>	<i>C. glabrata</i>	<i>A. fumigatus</i>
3STCH	>250	> 250	> 250
[NiCl ₂ (3STCH) ₂]	250 ($52,7.10^{-5}$)	62 ($13,2.10^{-5}$)	> 250
[NiBr ₂ (3STCH) ₂]	> 250	125 ($22,4.10^{-5}$)	> 250
[CuCl ₂ (3STCH)]	250 ($82,3.10^{-5}$)	> 250	> 250
[CuBr ₂ (3STCH)]	> 250	62 ($15,8.10^{-5}$)	> 250

Tableau 5-6 : Activités antifongiques : CMI_{80} en $\mu\text{g.mL}^{-1}$ (CMI_{80} en mol.L^{-1}) de 3STCH et de ses complexes.

Pour ce groupe de composés, le ligand est inactif sur les trois souches testées. Par contre, les complexes correspondants montrent une activité modérée (entre 62 et $125 \mu\text{g.mL}^{-1}$) uniquement sur *C. glabrata*. L'ensemble des complexes et le ligand 3STCH relativement inactifs sur *C. albicans* et *A. fumigatus*, n'ont pas monté de toxicité sur lignée cellulaire MRC5.

5.4. 2,3BSTCH₂ et ses complexes

Pour cette série de composés, nous avons obtenu des résultats comparables à ceux décrits pour 3STCH. Le ligand est inactif sur les trois espèces fongiques (Tableau 5-7), par contre, sa complexation induit une activité antifongique particulièrement sur *C. glabrata* pour les complexes [NiCl(2,3BSTCH₂)(H₂O)]Cl, [NiBr(2,3BSTCH₂)(H₂O)]Br (CMI_{80} de 62 et $31 \mu\text{g.mL}^{-1}$) et nettement moindre pour [(CuBr)₂(2,3BSTC)] ($125 \mu\text{g.mL}^{-1}$). Aucune activité n'a été constatée sur les autres souches.

Composé	Espèce fongique		
	<i>C. albicans</i>	<i>C. glabrata</i>	<i>A. fumigatus</i>
2,3BSTCH ₂	> 250	> 250	> 250
[NiCl(2,3BSTCH ₂)(H ₂ O)]Cl	250 ($61,7.10^{-5}$)	62 ($15,4.10^{-5}$)	> 250
[NiBr(2,3BSTCH ₂)(H ₂ O)]Br	> 250	31 ($6,31.10^{-5}$)	> 250
[(CuCl) ₂ (2,3BSTC)]	> 250	> 250	> 250
[(CuBr) ₂ (2,3BSTC)]	250 ($46,4.10^{-5}$)	125 ($23,2.10^{-5}$)	> 250

Tableau 5-7 : Activités antifongiques : CMI₈₀ en µg.mL⁻¹ (CMI₈₀ en mol.L⁻¹) de 2,3BSTCH₂ et de ses complexes.

5.5. 3TCOH et ses complexes

Comme montré dans le tableau 5-8, le ligand 3TCOH est inactif comparé à ses complexes qui possèdent une activité antifongique significative comprise entre 16 et 125 µg.mL⁻¹. L'ensemble des valeurs de CMI₈₀ sont plus élevées pour *C. glabrata* que pour *C. albicans*, excepté pour les complexes [CoCl₂(3TCOH)₄] et [CuCl₂(3TCOH)₄].

Les complexes de cadmium présentent une activité notable (entre 4 et 62 µg.mL⁻¹) sur l'ensemble des trois souches.

Composé	Espèce fongique		
	<i>C. albicans</i>	<i>C. glabrata</i>	<i>A. fumigatus</i>
3TCOH	> 250	> 250	> 250
[CoCl ₂ (3TCOH) ₄]	8 ($1,25.10^{-5}$)	31 ($4,85.10^{-5}$)	> 250
[CoBr ₂ (3TCOH) ₄]	125 ($17,2.10^{-5}$)	16 ($2,20.10^{-5}$)	> 250
[NiCl ₂ (3TCOH) ₄]	125 ($19,6.10^{-5}$)	16 ($2,50.10^{-5}$)	> 250
[NiBr ₂ (3TCOH) ₄]	125 ($17,2.10^{-5}$)	16 ($2,20.10^{-5}$)	> 250
[CuCl ₂ (3TCOH) ₄]	31 ($4,8.10^{-5}$)	> 250	> 250
[CuBr ₂ (3TCOH) ₂].	125 ($26,2.10^{-5}$)	> 250	> 250
[CdCl ₂ (3TCOH)]	<u>29</u> /4 ($0,64.10^{-5}$)	<u>19</u> /4 ($0,64.10^{-5}$)	<u>37</u> /4 ($0,64.10^{-5}$)
[CdBr ₂ (3TCOH)]	<u>20</u> /4 ($0,50.10^{-5}$)	<u>16</u> /62 ($7,76.10^{-5}$)	<u>35</u> /4 ($0,50.10^{-5}$)

Tableau 5-8 : Activités antifongiques : diamètre d'inhibition en mm/CMI₈₀ en $\mu\text{g.mL}^{-1}$ (CMI₈₀ en mol.L^{-1}) pour 3TCOH et ses complexes.

5.6. 2,3BTCOH₂ et ses complexes

Les résultats des tests antifongiques (Tableau 5-9) montrent que le ligand et ses complexes ne sont pas actifs, mis à part le complexe de cadmium qui présente des valeurs d'activité antifongique intéressantes.

Composé	Espèce fongique		
	<i>C. albicans</i>	<i>C. glabrata</i>	<i>A. fumigatus</i>
2,3BTCOH ₂	> 250	> 250	> 250
[NiCl ₂ (2,3BTCOH ₂)]	125 ($41,7.10^{-5}$)	> 250	> 250
[CuCl ₂ (2,3BTCOH ₂)]	> 250	> 250	> 250
[CuBr(2,3BTCOH)] ₂	> 250	> 250	> 250
[CdBr ₂ (2,3BTCOH ₂)]	<u>25</u> /4 ($0,90.10^{-5}$)	<u>20</u> /62 ($14,0.10^{-5}$)	<u>36</u> /8 ($1,81.10^{-5}$)

Tableau 5-9 : Activités antifongiques : diamètre d'inhibition en mm/CMI₈₀ en $\mu\text{g.mL}^{-1}$ (CMI₈₀ en mol.L^{-1}) pour 2,3BTCOH₂ et ses complexes.

5.7. Résultats des études de cytotoxicité

Les tests de cytotoxicité ont été effectués, pour l'ensemble des halogénures métalliques, les ligands et les complexes montrant des valeurs significatives pour les tests antifongiques. En effet, cette étude n'est pas nécessaire pour les composés ne présentant aucune activité. Les résultats des tests de toxicité sont rassemblés dans le tableau 5-10.

Deux tests ont été utilisés : le test sur lignée cellulaire MRC5 et le test sur un organisme entier *Artemia salina*.

Pour des raisons techniques, les tests sur cellules MRC5 ont été réalisés dans deux laboratoires de la même équipe, l'une utilisant la concentration massique et l'autre la concentration molaire.

Les cellules MRC5 sont des fibroblastes diploïdes issus de poumons fœtaux humains utilisées notamment dans l'industrie pharmaceutique pour la production de vaccins destinés à l'homme. Pour la Bibliothèque cellulaire de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles (ICSN), un produit est considéré comme cytotoxique quand il provoque au moins 80 % d'inhibition de croissance cellulaire.

Ainsi, parmi les composés ayant montré une activité antifongique intéressante, les complexes $[\text{CdCl}_2(3\text{TTSCH})]$ et $[\text{CdBr}_2(3\text{TTSCH})_2]$ apparaissent comme modérément toxiques à $10 \mu\text{g.mL}^{-1}$. A cette même concentration, les halogénures correspondants sont considérés comme cytotoxiques avec des pourcentages d'inhibition voisins de 100 %. La complexation semble donc avoir un effet bénéfique, en conservant des valeurs d'activités situées entre 31 et $62 \mu\text{g.mL}^{-1}$ sur les deux souches de *Candida* et entre 8 et $16 \mu\text{g.mL}^{-1}$ sur *A. fumigatus*. Il faut noter que le complexe $[\text{CdBr}_2(3\text{TTSCH})]$ semble le plus intéressant. Avec une activité antifongique du même ordre que les deux autres complexes, il ne présente aucune inhibition sur cellules MRC5 aux deux concentrations testées.

Composé	Cellules MRC5		<i>Artemia salina</i>
	Pourcentage d'inhibition		LC ₅₀ : $\mu\text{g.mL}^{-1}$
	$10/1 \mu\text{g.mL}^{-1}$	$10^{-5}/10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$	mol.L^{-1}
CdCl ₂	97 ($5,5.10^{-5} \text{ M}$)/ 0 ($5,5.10^{-6} \text{ M}$)	-	-
CdBr ₂	99 ($3,7.10^{-5} \text{ M}$)/ 0 ($3,7.10^{-6} \text{ M}$)	-	-
[CdCl ₂ (3TTSCH)]	54 ($2,7.10^{-5} \text{ M}$)/ 1 ($2,7.10^{-6} \text{ M}$)	-	260,3 $7,0.10^{-4}$
[CdBr ₂ (3TTSCH)]	0 ($2,2.10^{-5} \text{ M}$)/ 0 ($2,2.10^{-6} \text{ M}$)	-	268,2 $5,9.10^{-4}$
[CdBr ₂ (3TTSCH) ₂]	61 ($1,6.10^{-5} \text{ M}$)/ 0 ($1,6.10^{-6} \text{ M}$)	-	204,1 $3,1.10^{-4}$
[CdCl ₂ (2,3BTSTCH ₂)]	-	97/0	144,8 $3,1.10^{-4}$
[CdBr ₂ (2,3BTSTCH ₂)]	-	100/0	132,0 $2,4.10^{-4}$
[NiCl ₂ (3STCH) ₂]	-	0/1	-
[CuBr ₂ (3STCH)]	-	11/13	-
[NiCl(2,3BSTCH ₂)(H ₂ O)]Cl	-	23/0	-
[NiBr(2,3BSTCH ₂)(H ₂ O)]Cl	-	0/13	-
[CdCl ₂ (3TCOH) ₂]	-	98/5	216,9 $3,5.10^{-4}$
[CdBr ₂ (3TCOH) ₂]	-	39/0	139,4 $1,7.10^{-4}$
[CdBr ₂ (2,3BTCOH ₂)]	-	0/0	151,2 $3,4.10^{-4}$

Tableau 5-10 : Résultats des tests de cytotoxicité sur les composés actifs.

Les complexes de dérivés bifonctionnels du thiophène montrent une cytotoxicité à 10^{-5} M , mais ils ne sont plus toxiques à 10^{-6} M . Il en est de même pour le complexe [CdCl₂(3TCOH)₂], alors que son homologue bromé n'est pas considéré comme toxique.

Les autres complexes testés montrent tous une activité faible voire nulle à 10^{-5} M sur la lignée MRC5.

Les larves d'*Artemia salina* (branchiopode) mesurent de 1 à 4 mm et peuvent être facilement élevées [29]. Il a été montré que la recherche de toxicité (appelée « Brine shrimp test ») contre *A. salina* montre une bonne corrélation avec la cytotoxicité dans certaines tumeurs humaines [30]. Selon Meyer *et al.* [31], des extraits de plantes sont toxiques lorsque leur CL_{50} (concentration létale pour 50 % des larves) est inférieure à $1000 \mu\text{g.mL}^{-1}$. Cependant, l'activité n'est pas considérée comme significative lorsqu'elle reste supérieure à $30 \mu\text{g.mL}^{-1}$. Il est possible d'appliquer les mêmes critères à nos composés. D'après les valeurs du tableau 5-10, nos complexes sont considérés comme actifs puisque leur CL_{50} sur *A. Salina* est comprise entre 130 et $270 \mu\text{g.mL}^{-1}$ soit une concentration molaire entre $1,7.10^{-4}$ et $7,0.10^{-4}$ M. Nous constatons finalement que, sur ce test sur *A. salina*, leur activité est comparable à une concentration de l'ordre de 10^{-4} M.

6. DISCUSSION DES RESULTATS

Dans les résultats de l'ensemble des tests antifongiques, nous avons remarqué que les activités apparaissent essentiellement en milieu de culture liquide. En revanche, seuls les dérivés du cadmium présentent une activité significative en milieu de culture solide.

Cette observation a déjà été reportée [32], indiquant que l'encombrement stérique et la masse molaire conduisent à une diminution de la diffusion en milieu solide, phénomène qui peut expliquer l'absence de diffusion en milieu solide.

Aucun des ligands décrits dans cette thèse n'est efficacement actif sur les trois souches étudiées. Nous avons également testé les halogénures et seuls le chlorure et le bromure de cadmium(II) ont révélé une activité souvent plus faible que celle des complexes correspondants. Enfin, le DMSO utilisé pour solubiliser initialement les complexes ne présente pas d'activité dans les conditions des tests. Pour l'ensemble des séries, ce sont les complexes de nickel(II) et surtout ceux du cadmium(II) qui montrent le plus d'activité. De plus, les complexes de cadmium synthétisés sont actifs à des concentrations molaires beaucoup plus faibles (de 2 à 60 fois selon les complexes) que les

halogénures correspondants. Par ailleurs la souche de *C. glabrata* utilisée apparaît comme étant celle qui est la plus sensible à nos complexes.

Les complexes de nickel pour les thiosemicarbazones, les semicarbazones et la mono-oxime sont spécifiquement actifs, même s'il s'agit d'une activité modérée, sur *C. glabrata*. Cette activité particulière a déjà été remarquée, par exemple, pour des complexes de nickel de bases de Schiff [33].

En dehors des ces séries avec le nickel d'une part et le cadmium d'autre part, c'est le cuivre(II) qui donne le plus grand nombre de complexes actifs, mais modérément. Dans tous les autres cas, l'activité antifongique est très faible, voire nulle.

En conclusion, nous avons recherché les activités antifongiques de nos complexes sur trois souches pathogènes pour l'homme : *Candida albicans*, *Candida glabrata* et *Aspergillus fumigatus*. Nous avons montré que les complexes de cadmium sont les plus actifs dans toutes les séries, mais moins toxiques que les halogénures correspondants. Nous avons noté également que les complexes de nickel présentent une activité significative sur la souche étudiée de *C. glabrata*. Il serait, par ailleurs, intéressant de valider ultérieurement cette spécificité d'activité sur les deux levures en réalisant, par exemple, une étude sur un plus grand nombre de souches de *Candida*. Les autres complexes ne montrent pas une activité importante mis à part quelques composés du cuivre (par exemple : $[\text{CuCl}(\text{3TTSC})]_2$, $[\text{CuCl}_2(\text{3TCOH})_4]$) et un dérivé du cobalt ($[\text{CoCl}_2(\text{3TCOH})_4]$).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] V. Mishra, S.N. Pandeya, E. Declercq, C. Pannecouque, M. Witvrouw, *Pharm. Acta Helv.* 73 (1998) 215–218.
- [2] R. B. De Oliveira, E. M. De Souza-Fagundes, R. P.P. Soares, A. A. Andrade, A. U. Krettli, C. L. Zani, *Eur. J. Med. Chem.* 43 (2008) 1983-1988.
- [3] S. Chandra, L. K. Gupta, *Spectrochim. Acta A* 62 (2005) 1089-1094.
- [4] N.C. Kasuga, K. Onodera, S. Nakano, K. Hayashi, K. Nomiya, *J. Inorg. Biochem.* 100 (2006) 1176–1186.
- [5] A.J. Kesel, *Eur. J. Med. Chem.* 46 (2011) 1656-664.
- [6] S.A. Khan, P. Kumar, R. Joshi, P.F. Iqbal, K. Saleem, *Eur. J. Med. Chem.* 43 (2008) 2029-2034.
- [7] S. Emami, M. Falahati, A. Banifatemi, A. Shafiee, *Bioorgan. Med. Chem.* 12 (2004) 5881-5889.
- [8] A. Colak, Ü. Terzi, M. Col, S. A. Karaoglu, S. Karaböcek, A. Küçükdumlu, F. A. Ayaz, *Eur. J. Med. Chem.* 45 (2010) 5169-5175.
- [9] B. K. Singh, U. K. Jetley, R.K. Sharma, B. S. Garg, *Spectrochim. Acta A* 68 (2007) 63–73.
- [10] Y. Y. Scaffidi-Domianello, K. Meelich, M. A. Jakupec, V. B. Arion, V.Y. Kukushkin, M. Galanski, B. K. Keppler, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 5669–5678.
- [11] Panampilly Bindu, M. R. P. Kurup, T. R. Satyakeerty, *Polyhedron* 18 (1999) 321-331.
- [12] S. Chandra, S. Raizada, M. Tyagi, P. K. Sharma, *Spectrochim. Acta A* 69 (2008) 2008.
- [13] E. M. Jouad, G. Larcher, M. Allain, A. Riou, G. M. Bouet, M. A. Khan, X. D. Thanh, *J. Inorg. Biochem.* 86 (2001) 565-571.
- [14] J. Garcia-Tojal, J. L. Pizarro, A. Garcia-Orad, A. R. Pérez-Sanz, M. Ugalde, A. A. Diaz, J. L. Serra, M. I. Arriortua, T. Rojo, *J. Inorg. Biochem.* 86 (2001) 627-633.
- [15] I. C. Mendes, J. P. Moreira, N. L. Speziali, A. S. Mangrich, J. A. Takahashi, H. Beraldo, *J. Braz. Chem. Soc.* 17 (2006) 1571-1577.
- [16] B. Prathima, Y. S. Rao, S. A. Reddy, Y.P. Reddy, A. V. Reddy, *Spectrochim. Acta A* 77 (2010) 248-252.
- [17] S.S. Konstantinovic, B.C. Radovanovic, S.P. Sovilj, S. Stanojevic, *J. Serb. Chem. Soc.* 73 (2008) 7-13.
- [18] V. Chobot, V. Buchta, H. Jahodarova, M. Pour, L. Opletal, L. Jahodar, P. Harant, *Fitoterapia* 74 (2003) 288-290.
- [19] C. K. Ryu, S. K. Lee, J. Y. Han, O. J. Jung, J. Y. Lee, S. H. Jeong, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 15 (2005) 2617-2620.
- [20] E. Pinto, M. J. Queiroz, L. A. Vale-Silva, J. F. Oliveira, A. Begouin, J. M. Begouin, G. Kirsch, *Bioorg. Med. Chem.* 16 (2008) 8172-8177.
- [21] N.J.S. Costa, C.R. Bombardieri, J.S. Kuribayashi, M.M. De Camargo, L.H. Andrade, E. Kagohara, B.P. Esposito, *Chem. Biodivers.* 5 (2008) 2156-2159.
- [22] M. A. Pfaller, *Am. J. Med.* 125 (2012) S3-S13.
- [23] J. P. Latgé, *Trends Microbiol.* 9 (2001) 382-389.
- [24] A. Datry, J. Carriere, M. Le Pitre, H. Groussin, C. Silberstien, M. Danis, *Méd. Maladies Infect.* 25 (1995) 6-13.
- [25] V. Moret, Y. Laras, T. Cresteil, G. Aubert, D.Q. Ping, C. Di, M. Barthélémy-Requin, V. P. C. Béclin, D. Allegro, A. Rolland, F. De Angelis, E. Gatti, P. Pierre,

- L. Pasquini, E. Petrucci, U. Testa, J.-L. Kraus, *Eur. J. Med. Chem.* 44 (2009) 558–567.
- [26] N.J.S. Costa, C.R. Bombardieri, J.S. Kuribayashi, M.M. De Camargo, L.H. Andrade, E. Kagohara, B. P. Esposito, *Chem. Biodivers.* 5 (2008) 2156–2159.
- [27] E. Bermejo, R. Carballo, A. Castineiras, R. Dominguez, A. E. Liberta, C. Maichle-Mössmer, M. M. Salberg, D. X. West, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 965-973.
- [28] A.D. Bansod, R.G. Mahale, A.S. Aswar, *Russ. J. Inorg. Chem.* 52 (2007) 879-883.
- [29] J. Person-Le Ruyet, *Aquaculture* 8 (1976) 157-167.
- [30] L. P. Santos Pimenta, G. B. Pinto, J. A. Takahashi, L. G. F. Silva, M. A. D. Boaventura, *Phytomedicine* 10 (2003) 209-212.
- [31] W. Meyer, H. Jungnickel, M. Jandke, K. Dettner, G. Spiteller, *Phytochemistry* 47 (1998) 789-797.
- [32] S. Shreaz, R. A. Sheikh, R. Bhatia, K. Neelofar, S. Imran, A. A. Hashmi, N. Manzoor, S. F. Basir, L. A. Khan, *Biometals* 24 (2011) 923-933.
- [33] R. A. Sheikh, M. Y. Wani, S. Sheikh, L. A. Khan, A. A. Hashmi, *Arabian J. Chem.* (2011) doi: 10.106/j.arabjc.2011.08.003.

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons étudié trois familles de ligands comportant les groupements fonctionnels thiosemicarbazone, semicarbazone et oxime portés par un cycle thiophénique. Dans chaque famille, nous avons systématiquement envisagé des dérivés mono et bifonctionnels avec les complexes métalliques correspondants. Ces groupements sont portés en position 3 pour les ligands monofonctionnels et en positions 2 et 3 pour les ligands bifonctionnels. Nous avons ainsi synthétisé et caractérisé 39 complexes nouveaux dont les structures sont rassemblées dans les tableaux suivants. Enfin, dans chaque cas, nous avons testé principalement leurs propriétés antifongiques potentielles.

Structure	Remarques	Structure	Remarques
			M = Zn X = Cl M = Cd X = Br
	X = Cl ou Br		X = Cl ou Br

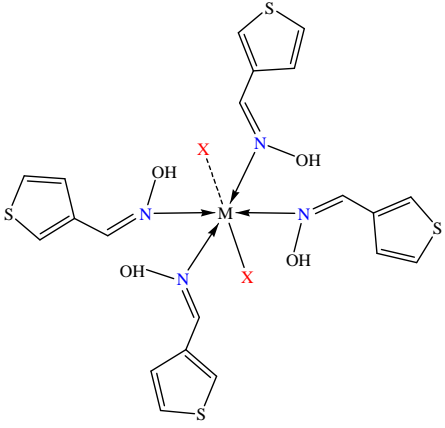
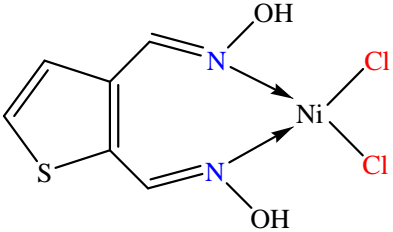
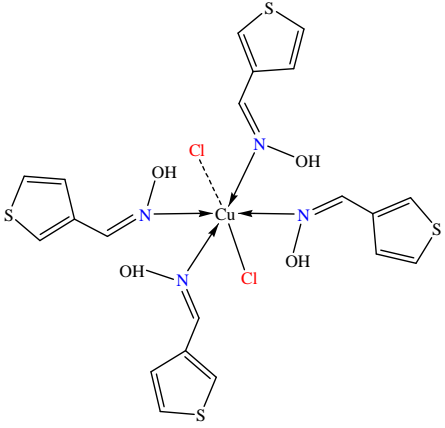
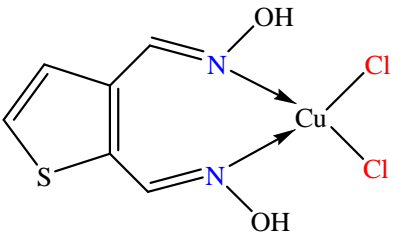
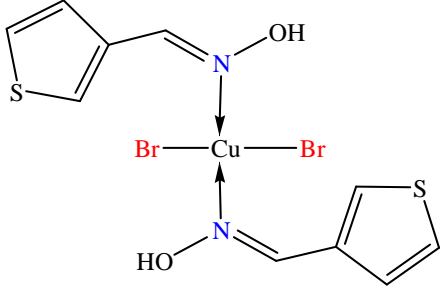
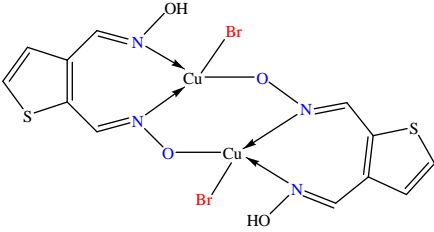
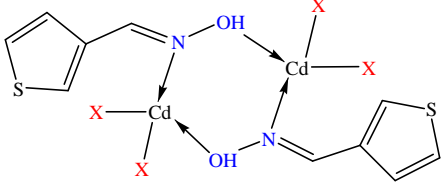
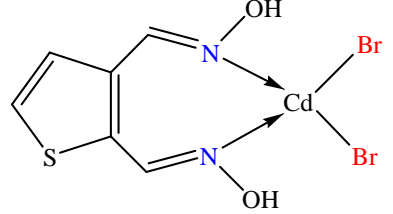
Thiosemicarbazone monofonctionnelle : 3TTSCH

Structure	Remarques	Structure	Remarques
			<p>M = Zn X = Cl</p> <p>M = Cd X = Cl ou Br</p>

Thiosemicarbazone bifonctionnelle : 2,3BTSTCH₂

Monofonctionnelle		Bifonctionnelle	
Structure	Remarques	Structure	Remarques
	X = Cl ou Br		M = Co X = Cl M = Ni X = Cl ou Br
	X = Cl ou Br		X = Cl ou Br

Semicarbazone monofonctionnelle et bifonctionnelle : 3STCH et 2,3BSTCH₂

Monofonctionnelle		Bifonctionnelle	
Structure	Remarques	Structure	Remarques
	<p>M = Co ou Ni</p> <p>X = Cl ou Br</p>		
			
			
	<p>X = Cl ou Br</p>		

Oxime monofonctionnelle et bifonctionnelle : 3TCOH et 2,3BTCOH₂

Nous avons montré que les modes de complexation sont différents pour ces trois groupements, aussi bien en série monofonctionnelle que pour les ligands bifonctionnels. A titre d'exemple, nous pouvons évoquer les complexes avec le nickel pour lesquels nous avons pu établir la structure cristalline pour la plupart des complexes. Pour le groupement fonctionnel thiosemicarbazone mono- ou disubstitué, les complexes avec le nickel(II) présentent une géométrie plan-carré. Le complexe $[\text{Ni}(\text{2,3BTSTCH})]\text{Cl}$ est un cas particulier puisque il est constitué de deux motifs chargés (complexe et anion) et, de plus, un des deux groupements thiosemicarbazone est déprotoné alors que le second conserve la forme thione. Ce type de complexation n'a, à notre connaissance, jamais été décrit dans la littérature pour des complexes de nickel avec une bis(thiosemicarbazone). Les complexes de la monosemicarbazone ou de la bis(semicarbazone) avec le nickel(II) montrent une géométrie octaédrique. Dans cette série, le complexe $[\text{NiBr}(\text{2,3BSTCH}_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}$ est aussi un cas particulier non décrit pour des complexes de nickel avec une bis(semicarbazone). Les complexes de la mono-oxime avec le nickel(II) adoptent une géométrie octaédrique et quatre ligands monodentés participent à la coordination, comme dans le cas des oximes furanniques.

Les complexes de cobalt(II) sont semblables à celles de nickel(II) pour chaque ligand étudié, ce qui est habituel dans ce type de complexes.

Les complexes de cuivre(II) varient selon l'halogénure métallique de départ, les complexes obtenus à partir de chlorure de cuivre sont souvent différents de ceux dérivant du bromure de cuivre pour même groupement. Nous avons noté que cette règle ne s'applique pas à la série des semicarbazones.

Nous n'avons pas obtenu de complexes avec le zinc(II) pour la semicarbazone et pour l'oxime. En revanche, nous avons pu obtenir un complexe avec la thiosemicarbazone monofonctionnelle de structure tétraédrique.

Les complexes de cadmium(II) de la thiosemicarbazone monofonctionnelle sont tétraédriques et ils sont octaédriques pour les complexes de la thiosemicarbazone bifonctionnelle. Ceux de l'oxime monofonctionnelle (3TCOH) sont binucléaires. Enfin, il ne nous a pas été possible, dans nos conditions de synthèse habituelles, d'isoler des complexes de cadmium avec les semicarbazones.

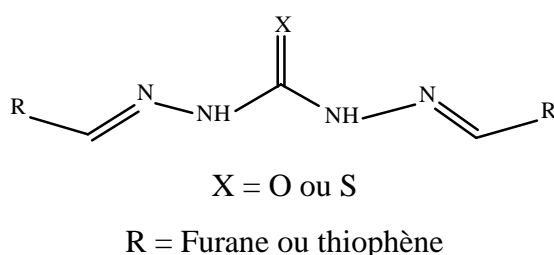
En complément des tableaux résumant les structures, nous avons détaillé ci-après les atomes coordinateurs intervenant dans chaque type de complexe dont la structure cristalline a été établie.

Complexe	Ligand	Atomes coordinateurs
[Ni(3TTSC) ₂],	Bidenté	S (thiol déprotonné) et N (imine)
[ZnCl ₂ (3TTSCH) ₂],	Monodenté	S (thione)
[CdBr ₂ (3TTSCH) ₂]	Monodenté	S (thione)
[Ni(2,3BTSTCH)]Cl	Tétradenté	1 S (thiol déprotonné), 1 S (thione) et 2 N (imine)
[C ₆ H ₅ N ₂ S][ZnCl ₃ (C ₆ H ₄ N ₂ S)]	Monodenté	N (pyridazine)
[NiBr(2,3BSTCH ₂)(H ₂ O)]Br	Tétradenté	2 O (carbonyle) et 2 N (imine)
[CoCl ₂ (3TCOH) ₄]	Monodenté	N (imine)
[CoBr ₂ (3TCOH) ₄]	Monodenté	N (imine)
[NiBr ₂ (3TCOH) ₄]	Monodenté	N (imine)
[CuCl ₂ (3TCOH) ₄]	Monodenté	N (imine)

Ce travail nous a permis, en outre, de mettre en évidence deux cas particuliers. Le premier concerne la cyclisation de la bis(thiosemicarbazone) du thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde (2,3BTSTCH₂) sous l'action du chlorure de zinc anhydre pour conduire à un complexe de formule [C₆H₅N₂S][ZnCl₃(C₆H₄N₂S)] dans lequel C₆H₄N₂S est une thiéno-[2,3-*d*] pyridazine. Le second est le réarrangement d'un groupement oxime de la bis(oxime) du thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde (2,3BTCOH₂) en présence de bromure de nickel produisant la 2-acétamido-3-thiophène carboxaldoxime.

Nous avons testé l'activité antifongique des ces ligands et leurs complexes sur les souches *C. albicans*, *C. glabrata* et *A. fumigatus*, espèces pouvant être responsables de pathologies chez l'homme et pouvant montrer des résistances lors de leur traitement. Les ligands en général ne montrent pas d'activité antifongique significative, ainsi que leurs complexes avec le cobalt(II), nickel(II) et cuivre(II). A l'opposé, les complexes avec le cadmium(II) présentent une activité importante, surtout pour les complexes [CdCl₂(3TTSCH)], [CdBr₂(3TTSCH)] et [CdBr₂(3TTSCH)₂] sur les trois souches testées. Enfin, l'étude de toxicité sur cellules MRC5 ou sur *A. salina* des espèces actives comme antifongiques, a montré qu'ils présentent une toxicité à partir d'une concentration de l'ordre de 10⁻⁴ mol.L⁻¹ et qui disparaît à 10⁻⁶ mol.L⁻¹. Dans tous les cas, les complexes sont pratiquement aussi actifs et nettement moins toxiques que les halogénures de cadmium.

Depuis plusieurs années, les études dans notre équipe ont porté sur des ligands fixés sur un cycle furannique ou thiophénique comme dans ce travail. Nous avons décrit des complexes obtenus avec des ligands bifonctionnels portés un seul hétérocycle. Pour compléter et poursuivre ce travail, nous envisageons l'étude de dérivés de la carbohydrazide et ou de la thiocarbohydrazide qui conduisent à des carbohydrazones et des thiocarbahydrazones portant deux hétérocycles comme montré dans le schéma ci-dessous.



Ces molécules symétriques présentant de nombreux atomes porteurs de doublets constituent des ligands potentiels pour obtenir des complexes métalliques stables. De plus des molécules comportant cet enchaînement avec deux groupements « imino » ont été décrites dans la littérature ainsi que leurs propriétés biologiques.

Par ailleurs, sur le plan biologique, il conviendrait, pour les composés de cette thèse et ceux proposés :

- d'évaluer l'activité antifongique sur un grand nombre de souches de *C. glabatra*, pour valider, la spécificité d'action ;
- de rechercher des activités cytotoxiques sur des cellules cancéreuses pour une efficacité antitumorale ;
- d'envisager une recherche d'effet antioxydant...

Annexes

ANNEXE 1

MATERIELS ET METHODES

1. DIFFRACTION DES RAYONS X

Les études de diffraction X sur monocristaux ont été réalisées sur deux sites dans les universités d'Angers et d'Auvergne (Clermont-Ferrand 1). Seuls deux échantillons ont été traités sur ce dernier site.

1.1. Etudes cristallographiques réalisées à Angers

Les études par diffraction X sur monocristaux ont été réalisées sur un diffractomètre monocristaux quatre cercles KAPPA-CCD (Bruker-Nonius) de la Plateforme d'Ingénierie et Analyses Moléculaires (PIAM) de l'Université d'Angers par Magali Allain. La radiation utilisée est la raie Mo K α du molybdène de longueur d'onde $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, à 293 K. Le rayonnement est filtré par un monochromateur en graphite.

La résolution structurale nécessite trois étapes :

- Enregistrement des raies de diffraction ;
- Recherche et calcul des paramètres de la maille élémentaire ;
- Résolution et affinement de la structure.

Les structures ont été résolues par une méthode directe et les affinements réalisés par une méthode des moindres carrés (Matrice F²) utilisant la suite logicielle SHELX-97 [1]. Les atomes autres que les atomes d'hydrogène ont été affinés de manière anisotropique. Les atomes d'hydrogène ont été inclus dans les calculs sans affinement. L'absorption a été corrigée par une technique gaussienne.

1.2. Etudes cristallographiques réalisées à Clermont-Ferrand

Pour les composés $[\text{NiBr}(2,3\text{BSTCH})(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}$, $2,3\text{BTCOH}_2$, les enregistrements ont été réalisés sur un diffractomètre Kappa APEX II Bruker (Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand) avec la même radiation, par Vincent Gaumet (UMR 990 Inserm, Imagerie Moléculaire et Thérapie Vectorisée, Université d'Auvergne à Clermont-Ferrand).

Le raffinement de la maille sur toutes les réflexions observées et la réduction des données ont été effectués en utilisant le programme SAINT [2]. Une mise à l'échelle et une correction d'absorption numérique, basée sur la taille des cristaux et l'indexation des faces, ont été réalisées en utilisant SADABS [2].

Les structures ont été résolues par une méthode directe avec une localisation des atomes non hydrogène de la molécule en utilisant la suite logicielle SHELXS et la structure a été affinée par SHELXL [3]. Les atomes autres que les atomes d'hydrogène ont été affinés de manière anisotropique.

2. ANALYSES ELEMENTAIRES

Elles ont été réalisées (pour les éléments C, H et N) par le Service d'Analyse de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S. à Orsay ou à l'aide de l'analyseur élémentaire « Flash 2000 » de Thermo Electron de la Plateforme Intégrée d'Analyse Moléculaire (PIAM), Faculté des Sciences, Université d'Angers.

3. ANALYSE ENTHALPIMETRIQUE DIFFERENTIELLE (DSC)

Les diagrammes de DSC ont été enregistrés à l'air entre 25 et 400 °C à l'aide d'un appareil Mettler DSC 822 et analysés avec le logiciel STAR[®] SW 8.10 de Mettler-Toledo (Laboratoire de biophysique, Faculté de Pharmacie, Angers). La vitesse de chauffage était de 10 °C par minute. Les échantillons étaient placés dans un creuset scellé en aluminium de 40 µL, la référence étant constituée d'un creuset identique vide.

Les courbes de DSC ont également été utilisées pour déterminer les points de fusion des ligands et/ou de décomposition pour les complexes.

4. SPECTRES INFRAROUGES

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Bruker FTIR Vector 22 entre 4000 et 400 cm^{-1} à partir de pastilles de KBr.

Dans le domaine de l'infrarouge lointain, les spectres ont été réalisés avec un spectromètre FTIR Bruker Vertex entre 650 et 50 cm^{-1} sur des pastilles de polyéthylène, à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de l'Université de Nantes.

5. SPECTRES RMN ^1H

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés à température ambiante en solution dans le DMSO- D_6 à l'aide d'un appareil JEOL GSX 270WB à 270 MHz (Laboratoire SONAS). Le TMS a été utilisé comme référence interne.

6. SPECTRES DE MASSE

Les spectres de masse ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre de masse Bruker Esquire 3000 Plus de la Plateforme Intégrée d'Analyse Moléculaire (PIAM) de l'Université d'Angers.

7. SPECTRES DE RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

Les spectres de RPE ont été enregistrés sur un appareil Bruker ELEXSYS 500 équipé d'un système de flux continu d'hélium Oxford Instruments entre 200 et 300 K. Le champ appliqué est de 10000 G et la correction diamagnétique est estimée à l'aide de la constante de Pascal. (Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMM), UMR 8182 CNRS-Université Paris-Sud).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. M. Sheldrick, *SHELX97 - Program for Crystal Structure Analysis (Release 97-2)*, **1998**.
- [2] Bruker-AXS, *APEX2*, Bruker Analytical X-Rays Systems Inc., Madison, Wisconsin (USA), **2009**.
- [3] G.M. Sheldrick, *SHELXS97 and SHELXL97*, Universität Göttingen (Germany), Göttingen, **1997**.

ANNEXE 2**POSITIONS ATOMIQUES
ET COEFFICIENTS D'AGITATION THERMIQUE**

(Atomes autres que l'hydrogène)

<i>Atomes</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U(eq)</i>
C(1)	0,23298(15)	-0,1302(5)	1,17777(12)	0,0488(6)
C(2)	0,36014(19)	-0,0338(6)	1,30066(13)	0,0587(7)
C(3)	0,38779(17)	0,1240(6)	1,34771(13)	0,0556(7)
C(4)	0,4464(2)	0,0696(7)	1,38778(15)	0,0687(9)
C(5)	0,3580(2)	0,3379(6)	1,35932(15)	0,0629(8)
C(6)	0,3953(2)	0,4412(7)	1,40825(17)	0,0714(9)
C(7)	0,40494(15)	0,2592(5)	1,17026(12)	0,0469(6)
C(8)	0,28546(15)	0,0955(5)	1,04803(12)	0,0480(6)
C(9)	0,27293(16)	-0,0885(5)	1,00520(12)	0,0498(6)
C(10)	0,22102(19)	-0,0762(7)	0,95755(14)	0,0625(8)
C(11)	0,3141(2)	-0,2937(6)	1,00713(14)	0,0593(7)
C(12)	0,2917(2)	-0,4319(7)	0,96007(17)	0,0712(9)
C(13)	-0,02465(16)	0,6653(5)	0,94057(11)	0,0483(6)
C(14)	0,00400(18)	0,1828(5)	0,85980(12)	0,0530(7)
C(15)	0,05498(17)	0,0749(5)	0,82915(12)	0,0517(6)
C(16)	0,0431(2)	-0,1372(6)	0,80153(15)	0,0646(8)
C(17)	0,12015(19)	0,1720(6)	0,82018(15)	0,0611(8)
C(18)	0,16141(15)	0,0214(5)	0,78190(11)	0,0438(6)
N(1)	0,19894(16)	0,0715(5)	1,17247(12)	0,0599(7)
N(2)	0,28592(15)	-0,1610(5)	1,22338(12)	0,0574(6)
N(3)	0,30525(15)	0,0133(4)	1,26355(11)	0,0544(6)
N(4)	0,44527(15)	0,0721(5)	1,17534(12)	0,0621(7)
N(5)	0,34962(13)	0,2661(4)	1,12611(11)	0,0502(6)
N(6)	0,33995(13)	0,0830(4)	1,08814(10)	0,0494(5)
N(7)	0,04162(14)	0,7326(5)	0,95566(12)	0,0591(7)
N(8)	-0,03649(14)	0,4722(5)	0,90836(12)	0,0560(6)
N(9)	0,01848(14)	0,3732(5)	0,88604(11)	0,0518(6)
S(1)	0,21118(4)	-0,35091(13)	1,13134(3)	0,0548(2)
S(2)	0,46520(6)	0,2771(2)	1,43887(5)	0,0830(3)
S(3)	0,42089(5)	0,48900(15)	1,21433(4)	0,0641(3)
S(4)	0,22248(7)	-0,3124(2)	0,91465(4)	0,0823(4)
S(5)	-0,09526(4)	0,80815(15)	0,95886(4)	0,0606(3)
S(6)	0,10741(8)	-0,2105(3)	0,76624(6)	0,0968(4)

Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique de 3TTSCH.

<i>Atomes</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U(eq)</i>
C(1)	0,9520(4)	0,2821(3)	0,7003(2)	0,0382(7)
C(2)	0,850(4)	0,437(3)	0,719(2)	0,026(4)
C(3)	0,7814(3)	0,4733(2)	0,59901(18)	0,0194(5)
C(4)	0,8254(3)	0,3652(2)	0,51379(18)	0,0190(5)
C(5)	0,7899(3)	0,3790(3)	0,39032(18)	0,0206(5)
C(6)	0,8716(3)	0,1939(3)	0,12813(19)	0,0218(5)
C(7)	0,6879(3)	0,6181(2)	0,57782(19)	0,0206(5)
C(8)	0,5317(3)	0,9609(3)	0,70782(18)	0,0208(5)
C(9)	0,932(3)	0,243(2)	0,5768(18)	0,038(7)
N(1)	0,8455(3)	0,2719(2)	0,32089(15)	0,0213(4)
N(2)	0,8119(3)	0,2981(2)	0,20582(15)	0,0218(4)
N(3)	0,9565(3)	0,0704(2)	0,16731(17)	0,0318(5)
N(4)	0,6604(3)	0,7158(2)	0,66164(15)	0,0212(4)
N(5)	0,5786(3)	0,8516(2)	0,62816(16)	0,0226(4)
N(6)	0,5642(3)	0,9315(2)	0,81748(15)	0,0254(4)
O(1)	0,5744(3)	0,5654(2)	0,15449(15)	0,0283(4)
O(2)	0,6967(3)	0,6657(2)	0,95425(16)	0,0331(4)
S(1)	0,9514(5)	0,2142(4)	0,5665(2)	0,0231(5)
S(2)	0,83695(9)	0,22944(7)	-0,01366(5)	0,02675(17)
S(3)	0,43102(9)	1,12526(7)	0,66148(5)	0,02914(18)
S(4)	0,8564(18)	0,4219(15)	0,7323(10)	0,0265(13)

Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique de 2,3BTSTCH₂, 2 H₂O.

<i>Atomes</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U(eq)</i>
C(1)	1,0106(3)	-0,0285(3)	0,69105(17)	0,0395(5)
C(2)	0,6703(3)	-0,1699(3)	0,52463(18)	0,0423(6)
C(3)	0,5297(3)	-0,2480(3)	0,56481(18)	0,0432(5)
C(4)	0,3719(4)	-0,3115(4)	0,5088(2)	0,0568(7)
C(5)	0,257(3)	-0,391(4)	0,562(2)	0,097(13)
C(6)	0,355(3)	-0,354(3)	0,6711(17)	0,080(8)
C(7)	0,5222(4)	-0,2727(4)	0,6552(2)	0,0529(7)
N(1)	1,0687(4)	-0,0316(3)	0,78045(16)	0,0551(6)
N(2)	0,8780(3)	-0,1334(3)	0,65463(14)	0,0411(5)
N(3)	0,8320(3)	-0,1130(2)	0,56156(14)	0,0377(4)
S(1)	1,11946(9)	0,11559(8)	0,62945(4)	0,04421(19)
S(2)	0,2197(9)	-0,3959(5)	0,5619(3)	0,0607(7)
S(3)	0,3363(10)	-0,3715(10)	0,6679(6)	0,0726(19)
Ni(1)	1,0000	0,0000	0,5000	0,03486(15)

Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique de [Ni(3TTSC)₂].

<i>Atomes</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U(eq)</i>
C(1)	0,7175(5)	0,5038(4)	0,6047(3)	0,0460(8)
C(2)	0,7236(6)	0,8171(4)	0,4560(3)	0,0512(9)
C(3)	0,6259(6)	0,9307(4)	0,3943(3)	0,0552(9)
C(4)	0,6949(8)	1,0437(5)	0,3508(4)	0,0693(12)
C(5)	0,4530(8)	0,9445(6)	0,3736(4)	0,0683(12)
C(6)	0,3959(9)	1,0661(6)	0,3133(4)	0,0774(15)
C(7)	1,3107(5)	0,4693(4)	0,8552(3)	0,0481(8)
C(8)	1,1023(7)	0,7359(5)	1,0061(3)	0,0547(9)
C(9)	1,1405(7)	0,8334(5)	1,0572(3)	0,0565(9)
C(10)	1,0099(8)	0,9112(5)	1,1246(3)	0,0635(11)
C(11)	1,3152(8)	0,8620(6)	1,0433(4)	0,0687(12)
C(12)	1,3143(8)	0,9653(6)	1,1008(4)	0,0729(13)
N(1)	0,5529(6)	0,4906(5)	0,6036(3)	0,0581(9)
N(2)	0,7745(5)	0,6107(4)	0,5515(3)	0,0516(7)
N(3)	0,6606(5)	0,7098(4)	0,4961(2)	0,0527(8)
N(4)	1,4829(6)	0,4544(5)	0,8558(3)	0,0617(9)
N(5)	1,1798(5)	0,5678(4)	0,9052(3)	0,0543(8)
N(6)	1,2346(5)	0,6539(4)	0,9522(3)	0,0545(8)
S(1)	0,85671(14)	0,37776(10)	0,67375(7)	0,0504(3)
S(2)	0,5549(3)	1,16283(15)	0,28300(10)	0,0836(5)
S(3)	1,25279(14)	0,36139(10)	0,79170(7)	0,0512(3)
S(4)	1,0941(2)	1,01657(17)	1,17145(11)	0,0844(5)
Cl(1)	0,78348(14)	0,63556(11)	0,85494(8)	0,0579(3)
Cl(2)	1,10126(16)	0,67883(12)	0,61778(9)	0,0631(3)
Zn(1)	0,99485(6)	0,51904(5)	0,73383(3)	0,0507(2)

Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique de [ZnCl₂(3TTSCH)₂].

<i>Atomes</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U(eq)</i>
C(1)	0,8179(6)	-0,0323(5)	0,8550(3)	0,0415(9)
C(2)	0,6065(7)	0,2350(5)	1,0031(3)	0,0461(10)
C(3)	0,6382(6)	0,3325(5)	1,0554(3)	0,0470(10)
C(4)	0,5100(7)	0,4071(5)	1,1235(4)	0,0548(11)
C(5)	0,8065(8)	0,3633(6)	1,0416(4)	0,0591(13)
C(6)	0,7983(8)	0,4626(6)	1,0999(4)	0,0631(13)
C(7)	0,2136(6)	-0,0029(4)	0,6069(3)	0,0409(9)
C(8)	0,2143(6)	0,3124(5)	0,4570(3)	0,0454(10)
C(9)	0,1165(6)	0,4236(5)	0,3960(3)	0,0466(10)
C(10)	0,1825(8)	0,5343(6)	0,3469(4)	0,0612(13)
C(11)	-0,0541(7)	0,4340(6)	0,3793(4)	0,0587(12)
C(12)	-0,1106(8)	0,5524(6)	0,3171(4)	0,0638(14)
N(1)	0,9853(6)	-0,0463(6)	0,8558(3)	0,0537(10)
N(2)	0,6886(5)	0,0681(4)	0,9017(3)	0,0466(9)
N(3)	0,7368(5)	0,1564(4)	0,9487(3)	0,0466(9)
N(4)	0,0558(6)	-0,0145(6)	0,6068(3)	0,0519(10)
N(5)	0,2682(5)	0,1063(4)	0,5530(3)	0,0437(8)
N(6)	0,1563(5)	0,2049(4)	0,4989(3)	0,0478(9)
S(1)	0,76983(15)	-0,14746(11)	0,79644(8)	0,0460(3)
S(2)	0,5870(2)	0,51285(16)	1,17030(11)	0,0722(4)
S(3)	0,35031(15)	-0,13116(11)	0,67155(8)	0,0452(3)
S(4)	0,0429(2)	0,64903(17)	0,28068(11)	0,0783(4)
Br(1)	0,26623(6)	0,14727(5)	0,87199(3)	0,04917(13)
Br(2)	0,60837(6)	0,19914(5)	0,60212(4)	0,05497(14)
Cd(1)	0,49853(4)	0,01499(4)	0,73380(2)	0,04729(11)

Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique de [CdBr₂(3TTSCH)₂].

<i>Atomes</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U(eq)</i>
C(1)	1,3818(5)	0,9387(2)	1,1063(6)	0,0556(13)
C(2A)	1,382(4)	0,8692(18)	1,119(5)	0,036(8)
C(2B)	1,221(4)	0,9561(14)	0,976(5)	0,027(6)
C(3)	1,1341(3)	0,89856(12)	0,9433(4)	0,0198(6)
C(4)	1,2261(3)	0,85003(13)	1,0173(4)	0,0197(6)
C(5)	0,9747(3)	0,90347(12)	0,8433(4)	0,0203(6)
C(6)	0,5811(3)	0,85172(12)	0,6992(4)	0,0199(6)
C(7)	1,2056(3)	0,78631(13)	1,0082(4)	0,0211(6)
C(8)	1,0053(3)	0,65583(12)	0,8969(4)	0,0182(6)
N(1)	0,8619(3)	0,86173(10)	0,8143(3)	0,0175(5)
N(2)	0,7164(3)	0,88588(10)	0,7241(3)	0,0221(5)
N(3)	0,4433(3)	0,87462(11)	0,6151(4)	0,0263(6)
N(4)	1,0824(3)	0,75366(10)	0,9389(3)	0,0172(5)
N(5)	1,1255(3)	0,69225(10)	0,9574(3)	0,0202(5)
N(6)	1,0296(3)	0,59603(11)	0,8995(4)	0,0252(6)
S(1A)	1,2330(12)	0,9643(4)	1,0005(13)	0,0257(10)
S(1B)	1,4040(12)	0,8746(5)	1,1373(14)	0,0247(9)
S(2)	0,59078(9)	0,77982(3)	0,78171(11)	0,02176(17)
S(3)	0,81232(9)	0,68127(3)	0,80639(11)	0,02260(17)
Ni(1)	0,85769(4)	0,775194(15)	0,84772(5)	0,01635(10)
Cl(1)	0,71611(10)	0,99109(3)	0,45444(12)	0,03120(19)

Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique de [Ni(2,3BTSTCH)]Cl

<i>Atomes</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U(eq)</i>
C(1)	0,0258(7)	-0,0813(6)	0,8519(5)	0,0450(9)
C(2)	0,0719(6)	-0,0503(5)	0,6805(5)	0,0323(7)
C(3)	0,0648(5)	0,1432(4)	0,6386(4)	0,0257(6)
C(4)	0,0134(5)	0,2407(5)	0,7804(4)	0,0301(6)
C(5)	0,0002(7)	0,4274(5)	0,7605(4)	0,0376(8)
C(6)	0,1041(5)	0,2416(4)	0,4823(4)	0,0270(6)
C(7)	0,5882(7)	0,2907(6)	0,4795(6)	0,0511(11)
C(8)	0,5409(5)	0,2819(4)	0,6543(4)	0,0255(5)
C(9)	0,5470(5)	0,0810(5)	0,7078(4)	0,0298(6)
C(10)	0,5961(5)	-0,0260(5)	0,5705(4)	0,0306(6)
C(11)	0,6077(7)	-0,2132(5)	0,6006(5)	0,0438(9)
C(12)	0,5072(6)	-0,0077(5)	0,8686(4)	0,0361(7)
N(1)	0,0910(5)	0,4179(4)	0,4716(3)	0,0284(5)
N(2)	0,0364(6)	0,5146(4)	0,6108(4)	0,0387(7)
N(3)	0,5704(6)	-0,2912(5)	0,7530(4)	0,0488(9)
N(4)	0,5209(6)	-0,1843(5)	0,8796(4)	0,0423(8)
S(1)	-0,02419(18)	0,10405(15)	0,96448(11)	0,0471(2)
S(2)	0,6340(2)	0,09779(16)	0,38215(12)	0,0529(3)
Cl(1)	0,26943(17)	0,81992(13)	0,26388(11)	0,0447(2)
Cl(2)	-0,17748(15)	0,62815(17)	0,18096(11)	0,0508(3)
Cl(3)	0,34510(19)	0,39688(14)	0,06963(12)	0,0534(3)
Zn(1)	0,13180(5)	0,57046(4)	0,24646(4)	0,02850(9)

Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique de $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{S}][\text{ZnCl}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S})]$.

<i>Atomes</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U(eq)</i>
C(1)	0,93554(15)	-0,2223(3)	0,58968(13)	0,0422(4)
C(2)	0,78831(15)	-0,0996(3)	0,32214(13)	0,0431(4)
C(3)	0,71167(14)	0,0758(3)	0,25368(13)	0,0426(4)
C(4)	0,67061(18)	0,0395(4)	0,14407(15)	0,0534(5)
C(5)	0,66659(17)	0,2966(3)	0,28925(17)	0,0500(4)
C(6)	0,59290(18)	0,4184(4)	0,20695(18)	0,0589(5)
N(1)	0,90447(15)	-0,0204(3)	0,63702(12)	0,0504(4)
N(2)	0,88705(15)	-0,2526(3)	0,48150(12)	0,0472(4)
N(3)	0,81697(13)	-0,0701(3)	0,42530(11)	0,0440(3)
O(1)	1,00263(12)	-0,3837(2)	0,63791(9)	0,0530(4)
S(1)	0,57760(5)	0,26775(11)	0,08608(5)	0,0673(2)

Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique de 3STCH

<i>Atomes</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U(eq)</i>
C(1)	0,4722(5)	0,4643(3)	0,3696(4)	0,1038(18)
C(2)	0,5661(15)	0,5232(9)	0,3819(14)	0,073(6)
C(3)	0,4920(3)	0,61146(19)	0,3851(2)	0,0435(8)
C(4)	0,3579(3)	0,60142(19)	0,3706(2)	0,0414(8)
C(5)	0,5680(3)	0,6898(2)	0,3975(2)	0,0442(8)
C(6)	0,5705(3)	0,91385(19)	0,3981(2)	0,0432(8)
C(7)	0,2583(3)	0,6666(2)	0,3672(2)	0,0423(8)
C(8)	-0,0798(3)	0,6980(2)	0,3184(2)	0,0425(8)
C(9)	0,0135(5)	0,8923(2)	0,0917(3)	0,0713(12)
C(10)	-0,087(2)	0,8217(12)	0,0755(15)	0,072(8)
C(11)	-0,0070(3)	0,7424(2)	0,0805(2)	0,0379(7)
C(12)	0,1266(3)	0,7559(2)	0,0991(2)	0,0413(8)
C(13)	-0,0790(3)	0,66278(19)	0,0695(2)	0,0430(8)
C(14)	-0,0696(3)	0,4422(2)	0,1175(2)	0,0431(8)
C(15)	0,2279(3)	0,69127(19)	0,1044(2)	0,0413(7)
C(16)	0,5666(3)	0,66229(19)	0,1509(2)	0,0409(7)
C(17)	0,327(3)	0,5180(19)	0,340(3)	0,0702(6)
C(18)	0,141(3)	0,847(2)	0,104(2)	0,128(19)
N(1)	0,5192(2)	0,76486(15)	0,39442(19)	0,0412(6)
N(2)	0,6092(2)	0,83080(15)	0,4034(2)	0,0486(7)
N(3)	0,4420(2)	0,92894(17)	0,3878(2)	0,0616(9)
N(4)	0,1370(2)	0,64619(16)	0,34608(18)	0,0430(6)
N(5)	0,0500(2)	0,71268(17)	0,34493(19)	0,0462(7)
N(6)	-0,1169(2)	0,61652(17)	0,2999(2)	0,0522(7)
N(7)	-0,0277(2)	0,58971(16)	0,09233(19)	0,0416(6)
N(8)	-0,1100(2)	0,52023(16)	0,0795(2)	0,0459(7)
N(9)	0,0540(2)	0,43723(17)	0,1602(2)	0,0562(8)
N(10)	0,3491(2)	0,71307(16)	0,12377(19)	0,0432(6)
N(11)	0,4379(2)	0,64716(16)	0,1249(2)	0,0465(7)
N(12)	0,6020(2)	0,74323(17)	0,1704(2)	0,0575(8)
O(1)	0,65521(19)	0,97092(13)	0,40493(18)	0,0569(7)
O(2)	-0,15808(19)	0,75932(14)	0,31415(17)	0,0534(6)
O(3)	-0,14709(19)	0,38120(14)	0,10997(17)	0,0512(6)
O(4)	0,64621(19)	0,60287(14)	0,15419(18)	0,0543(6)
S(1)	0,31804(19)	0,49447(9)	0,35766(17)	0,0702(6)
S(2)	0,1659(3)	0,86165(15)	0,1118(2)	0,0534(7)
S(3)	0,5589(14)	0,5294(12)	0,3843(18)	0,093(7)
S(4)	-0,0888(9)	0,8341(7)	0,0727(8)	0,052(2)

Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique de 2,3BSTCH₂.

<i>Atomes</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U(eq)</i>
Br1	0,41731	0,61014	0,16126	0,0287
Ni1	0,75810	0,44844	0,16372	0,0205
*S1A	0,66322	0,20294	-0,00259	0,0389
O1	0,68432	0,27865	0,21272	0,0243
O2	0,88254	0,63787	0,20615	0,0280
O3	1,04039	0,32286	0,16671	0,0332
N1	0,65054	0,23762	0,12549	0,0224
N2	0,57731	0,10573	0,15244	0,0275
N3	0,50888	0,02355	0,22259	0,0395
N4	0,83626	0,63093	0,11800	0,0226
N5	0,90824	0,78561	0,14022	0,0273
N6	1,01204	0,92348	0,20693	0,0345
*C1A	0,72495	0,38587	-0,03078	0,0442
*C2A	0,77838	0,53057	-0,00412	0,0341
*C3A	0,76295	0,49531	0,04395	0,0280
*C4A	0,69823	0,31347	0,04776	0,0281
C5	0,64409	0,19862	0,08384	0,0276
C6	0,59287	0,14175	0,19733	0,0239
C7	0,82636	0,63801	0,07512	0,0300
C8	0,93406	0,77711	0,18567	0,0259
*C3B	0,76295	0,49531	0,04395	0,0280
*S1B	0,77002	0,58210	-0,00742	0,0411
*C4B	0,69823	0,31347	0,04776	0,0281
*C1B	0,72495	0,38587	-0,03078	0,0442
*C2B	0,72798	0,24641	0,00055	0,0520
Br2	0,15560	0,07219	0,08553	0,0358

Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique de [NiBr(2,3BSTCH₂)(H₂O)]Br.

<i>Atomes</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U(eq)</i>
C(1)	0,9459(2)	0,8356(3)	0,56433(6)	0,0503(4)
C(2)	1,0767(2)	1,0179(2)	0,53359(6)	0,0438(3)
C(3)	1,2762(19)	1,1525(19)	0,5679(6)	0,076(3)
C(4)	1,3499(8)	1,3163(9)	0,51903(19)	0,0645(12)
N(1)	0,7742(2)	0,7182(2)	0,53279(5)	0,0534(3)
S(1)	1,3018(4)	1,2018(4)	0,55805(10)	0,0639(6)

Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique de la thiéno-[2,3-*d*] pyridazine.

<i>Atomes</i>	<i>10⁴x</i>	<i>10⁴y</i>	<i>10⁴z</i>	<i>10³U(eq)</i>
S(1)	1927(1)	6520(2)	2512(1)	45(1)
C(4)	1298(1)	4272(6)	2314(1)	33(1)
C(3)	1296(1)	3109(6)	3142(1)	33(1)
C(5)	831(1)	1017(6)	3178(1)	36(1)
C(6)	840(1)	3588(6)	1389(2)	38(1)
C(2)	1833(1)	4115(6)	3971(2)	40(1)
C(1)	2196(1)	5935(8)	3674(2)	51(1)
N(1)	822(1)	270(5)	3960(1)	37(1)
N(2)	795(1)	4642(6)	593(1)	33(1)
O(1)	339(1)	-1784(5)	3836(1)	46(1)
O(2)	1258(1)	6693(6)	676(1)	54(1)

Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique de 2,3BTCOH₂.

<i>Atomes</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U(eq)</i>
C(1)	0,2829(6)	0,1689(4)	0,7901(3)	0,0515(7)
C(2)	0,4526(5)	0,2730(4)	0,84102(18)	0,0382(5)
C(3)	0,5385(4)	0,4793(4)	0,78265(16)	0,0313(4)
C(4)	0,4201(4)	0,5186(3)	0,68805(15)	0,0268(4)
C(5)	0,7201(5)	0,6357(4)	0,82086(17)	0,0355(5)
C(6)	0,4642(4)	0,7085(3)	0,60710(14)	0,0256(4)
N(1)	0,8346(4)	0,5784(4)	0,90569(16)	0,0418(5)
N(2)	0,2607(4)	0,7754(4)	0,54516(16)	0,0351(4)
O(1)	0,9929(5)	0,7495(4)	0,93143(16)	0,0588(6)
O(2)	0,6821(3)	0,7984(3)	0,59729(12)	0,0363(4)
S(1)	0,21194(12)	0,30969(10)	0,66980(5)	0,0400(2)

Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique de
la 2-acétamido 3-carboxaldoxime thiophène.

<i>Atomes</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U(eq)</i>
C(1)	0,5303(6)	0,3609(6)	0,2918(4)	0,0355(15)
C(2)	0,4666(6)	0,2602(6)	0,3163(4)	0,0312(14)
C(3)	0,4737(7)	0,2426(6)	0,3963(5)	0,0400(16)
C(4)	0,3848(7)	0,1614(6)	0,2520(5)	0,0440(18)
C(5)	0,3327(6)	0,0668(6)	0,2830(4)	0,0363(16)
C(6)	0,8608(6)	0,8552(6)	0,3031(4)	0,0336(15)
C(7)	0,9205(6)	0,9590(6)	0,2788(4)	0,0303(14)
C(8)	0,9014(7)	0,9810(6)	0,1989(4)	0,0386(16)
C(9)	1,0091(6)	1,0554(6)	0,3417(4)	0,0391(16)
C(10)	1,0582(6)	1,1529(6)	0,3095(4)	0,0304(14)
C(11)	0,4330(6)	0,6888(6)	0,2631(4)	0,0390(16)
C(12)	0,3248(6)	0,7308(6)	0,2756(4)	0,0333(15)
C(13)	0,3042(7)	0,7836(6)	0,3502(5)	0,0432(17)
C(14)	0,2171(7)	0,7198(7)	0,2049(5)	0,0487(19)
C(15)	0,143(8)	0,785(6)	0,313(5)	0,0458(7)
C(16)	0,1190(16)	0,7601(18)	0,2243(13)	0,0458(7)
C(17)	0,9505(7)	0,5323(6)	0,3267(4)	0,0398(16)
C(18)	1,0600(6)	0,4901(6)	0,3125(4)	0,0366(16)
C(19)	1,0765(7)	0,4361(7)	0,2380(5)	0,0460(18)
C(20)	1,1697(7)	0,5077(7)	0,3830(5)	0,051(2)
C(21)	1,232(7)	0,435(6)	0,272(5)	0,0503(8)
C(22)	1,2674(17)	0,4660(17)	0,3650(12)	0,0503(8)
C(23)	0,3343(6)	0,1877(6)	0,0141(4)	0,0369(16)
C(24)	0,2295(7)	0,2422(6)	0,0154(4)	0,0384(16)
C(25)	0,2411(8)	0,3573(7)	0,0094(5)	0,051(2)
C(26)	0,1057(7)	0,1920(8)	0,0194(5)	0,056(2)
C(27)	0,0225(6)	0,2741(6)	0,0153(4)	0,0315(15)
C(28)	0,6141(9)	0,0404(10)	0,1963(6)	0,067(3)
C(29)	0,6802(7)	0,0944(7)	0,2865(4)	0,047(2)
C(30)	0,6628(8)	0,0245(9)	0,3433(5)	0,062(2)
C(31)	0,7642(7)	0,2041(8)	0,3277(5)	0,052(2)
C(32)	0,721(3)	0,064(3)	0,427(2)	0,0732(13)
C(33)	0,823(2)	0,235(3)	0,4101(11)	0,0732(13)
N(1)	0,6038(5)	0,4595(5)	0,3380(3)	0,0353(13)
N(2)	0,7744(6)	0,7633(5)	0,2582(3)	0,0380(14)
N(3)	0,5385(5)	0,6914(5)	0,3168(3)	0,0376(13)
N(4)	0,8453(5)	0,5300(5)	0,2755(4)	0,0383(13)
N(5)	0,3429(5)	0,0814(5)	0,0136(3)	0,0384(13)
N(6)	0,5991(7)	0,0782(7)	0,1333(5)	0,064(2)
O(1)	0,6214(7)	0,4689(5)	0,4240(3)	0,0665(17)
O(2)	0,7316(9)	0,7685(6)	0,1744(4)	0,112(3)
O(3)	0,5489(5)	0,7495(6)	0,3994(3)	0,0589(16)
O(4)	0,8357(6)	0,4740(7)	0,1927(3)	0,080(2)
O(5)	0,2326(5)	0,0093(5)	0,0166(4)	0,0600(15)
O(6)	0,6592(9)	0,2050(6)	0,1545(5)	0,101(2)

Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique de [CoBr₂(3TCOH)₄] (Partie 1).

<i>Atomes</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U(eq)</i>
S(1)	0,3851(2)	0,1090(2)	0,39295(15)	0,0644(6)
S(2)	0,9885(2)	1,1136(2)	0,20100(14)	0,0627(6)
S(3)	0,1628(3)	0,8142(3)	0,3353(2)	0,0458(7)
S(4)	1,2183(4)	0,4060(3)	0,2502(2)	0,0503(8)
S(5)	0,1092(3)	0,4041(3)	0,00759(18)	0,0818(8)
S(6)	0,7532(6)	0,0936(8)	0,4429(4)	0,0732(13)
S(7)	0,8099(6)	0,2121(7)	0,4349(3)	0,0732(13)
S(8)	1,2823(15)	0,4586(17)	0,3561(11)	0,0503(8)
S(9)	0,1002(17)	0,766(2)	0,2230(15)	0,0458(7)
Co(1)	0,69224(8)	0,61006(7)	0,29687(5)	0,0279(2)
Co(2)	0,5000	0,0000	0,0000	0,0338(3)
Br(1)	0,56287(17)	0,5150(2)	0,13543(15)	0,0377(6)
Br(2)	0,82243(16)	0,70673(10)	0,45798(5)	0,0396(4)
Br(3)	0,38086(17)	-0,19042(13)	0,03986(18)	0,0476(6)
Br(4)	0,3460(5)	-0,2108(4)	-0,0135(6)	0,0511(19)
Br(5)	0,580(2)	0,4996(16)	0,1341(8)	0,086(5)
Br(6)	0,753(4)	0,7331(17)	0,4542(10)	0,05059)

Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique de [CoBr₂(3TCOH)₄] (Partie 2).

<i>Atomes</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U(eq)</i>
C(1)	0,5310(7)	0,3650(6)	0,2920(4)	0,0504(16)
C(2)	0,4677(6)	0,2641(6)	0,3164(4)	0,0473(15)
C(3)	0,4738(7)	0,2465(7)	0,3964(5)	0,0579(18)
C(4)	0,3852(7)	0,1647(7)	0,2513(5)	0,0569(17)
C(5)	0,3325(6)	0,0689(6)	0,2822(4)	0,0493(16)
C(6)	0,8600(6)	0,8512(6)	0,3050(4)	0,0502(16)
C(7)	0,9197(6)	0,9558(6)	0,2803(4)	0,0440(14)
C(8)	0,8996(7)	0,9766(6)	0,2003(4)	0,0542(17)
C(9)	1,0079(6)	1,0504(6)	0,3436(4)	0,0511(16)
C(10)	1,0572(6)	1,1492(6)	0,3121(4)	0,0470(15)
C(11)	0,4338(7)	0,6862(7)	0,2643(5)	0,0565(17)
C(12)	0,3266(6)	0,7318(6)	0,2762(4)	0,0484(15)
C(13)	0,3078(7)	0,7845(7)	0,3506(5)	0,0586(18)
C(14)	0,2196(7)	0,7192(8)	0,2055(5)	0,069(2)
C(15)	0,149(7)	0,793(8)	0,311(5)	0,0627(8)
C(16)	0,1155(19)	0,760(2)	0,2272(14)	0,0627(8)
C(17)	0,9481(7)	0,5352(7)	0,3280(5)	0,0602(18)
C(18)	1,0563(6)	0,4915(6)	0,3140(5)	0,0505(16)
C(19)	1,0699(7)	0,4355(7)	0,2389(5)	0,0623(19)
C(20)	1,1662(7)	0,5080(8)	0,3828(5)	0,066(2)
C(21)	1,220(6)	0,437(5)	0,267(4)	0,0660(10)
C(22)	1,267(2)	0,467(2)	0,3684(14)	0,0660(10)
C(23)	0,3381(7)	0,1862(8)	0,0127(4)	0,0568(18)
C(24)	0,2322(7)	0,2403(7)	0,0160(4)	0,0564(18)
C(25)	0,2411(8)	0,3554(9)	0,0080(5)	0,071(2)
C(26)	0,1092(8)	0,1911(9)	0,0205(5)	0,076(2)
C(27)	0,0238(6)	0,2707(7)	0,0161(4)	0,0505(16)
C(28)	0,6165(9)	0,0461(13)	0,1937(6)	0,101(4)
C(29)	0,6815(7)	0,0967(8)	0,2844(5)	0,066(2)
C(30)	0,6653(9)	0,0260(10)	0,3423(5)	0,078(3)
C(31)	0,7652(8)	0,2067(9)	0,3266(6)	0,074(2)
C(32)	0,721(3)	0,064(3)	0,4255(19)	0,0905(13)
C(33)	0,822(2)	0,238(3)	0,4093(11)	0,0905(13)
N(1)	0,6048(5)	0,4622(5)	0,3369(3)	0,0475(13)
N(2)	0,7738(5)	0,7609(5)	0,2614(3)	0,0493(13)
N(3)	0,5394(5)	0,6905(5)	0,3157(4)	0,0538(14)
N(4)	0,8430(5)	0,5326(5)	0,2786(4)	0,0550(14)
N(5)	0,3469(5)	0,0807(6)	0,0128(3)	0,0545(14)
N(6)	0,5948(8)	0,0718(10)	0,1302(5)	0,098(3)
O(1)	0,6227(7)	0,4725(6)	0,4235(3)	0,090(2)
O(2)	0,7281(9)	0,7669(7)	0,1781(4)	0,138(4)
O(3)	0,5532(5)	0,7511(7)	0,3994(3)	0,0814(18)
O(4)	0,8293(6)	0,4747(9)	0,1959(4)	0,117(3)
O(5)	0,2367(5)	0,0090(6)	0,0158(5)	0,0827(18)
O(6)	0,6541(10)	0,2043(8)	0,1533(6)	0,136(3)

Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique de [NiBr₂(3TCOH)₄] (Partie 1).

<i>Atomes</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U(eq)</i>
S(1)	0,3861(2)	0,1129(2)	0,39325(16)	0,0785(6)
S(2)	0,9874(2)	1,1098(2)	0,20271(14)	0,0753(6)
S(3)	0,1672(3)	0,8163(4)	0,33601(19)	0,0627(8)
S(4)	1,2114(4)	0,4031(3)	0,2509(3)	0,0660(10)
S(5)	0,1107(3)	0,4016(3)	0,0076(2)	0,1047(9)
S(6)	0,7528(6)	0,0938(9)	0,4417(4)	0,0905(13)
S(7)	0,8102(6)	0,2109(7)	0,4345(3)	0,0905(13)
S(8)	1,2752(15)	0,4590(16)	0,3564(10)	0,0660(10)
S(9)	0,107(2)	0,769(2)	0,2179(16)	0,0627(8)
Ni(1)	0,69133(7)	0,61107(7)	0,29815(5)	0,0388(2)
Ni(2)	0,5000	0,0000	0,0000	0,0515(3)
Br(1)	0,56081(17)	0,5188(2)	0,13807(15)	0,0524(7)
Br(2)	0,82228(14)	0,70516(10)	0,45720(5)	0,0552(5)
Br(3)	0,38433(19)	-0,18671(17)	0,04147(19)	0,0656(7)
Br(4)	0,3475(4)	-0,2104(3)	-0,0143(5)	0,0845(17)
Br(5)	0,5819(15)	0,5017(9)	0,1384(5)	0,119(3)
Br(6)	0,7511(15)	0,7350(9)	0,4526(6)	0,064(4)

Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique de [NiBr₂(3TCOH)₄] (Partie 2).

ANNEXE 3

LISTE DES FIGURES

- Figure 1-1** : Structures des thiosemicarbazones.
- Figure 1-2** : Tautomérie des thiosemicarbazones.
- Figure 1-3** : Géométrie des thiosemicarbazones.
- Figure 1-4** : Configurations de la pyridine-2-formyl thiosemicarbazone.
- Figure 1-5** : Liaison hydrogène intramoléculaire de la (*E*)-2-[(1*H*-indol-3-yl).
- Figure 1-6** : Formes tautomères et résonance de la forme polaire de la thiosemicarbazone de la pyridine-2-carboxaldéhyde (PyTsc).
- Figure 1-7** : Liaisons hydrogène intermoléculaires du complexe [Pd(PyTsc)Cl].
- Figure 1-8** : Complexes de la thiosemicarbazone du 4-méthoxylbenzaldéhyde.
- Figure 1-9** : Structure de [Re(CO)₃Br(HL²)].
- Figure 1-10** : Complexe de cuivre (II) de la thiosemicarbazone du 3-furaldéhyde.
- Figure 1-11** : Structure du complexe [Ru(bpy)₂(bztsc-NO₂)]⁺.
- Figure 1-12** : Complexe de nickel(II) avec la thiosemicarbazone de la di-2-pyridylcétone *N,N'*-(butane-1,4-diyl).
- Figure 1-13** : Exemple de complexe binucléaire.
- Figure 1-14** : Complexes [(NiL)₂bipy] (a) et [(CuL)₂bipy] (b).
- Figure 1-15** : Exemple de complexe trinucléaire.
- Figure 1-16** : Structure du complexe (Me₂Ga)[PhMeCNNC-(S)NPh](GaMe₂).
- Figure 1-17** : Complexe [Cu(H₂ct)Cl]_n. [Cu(H₂ct)Cl]₂.
- Figure 1-18** : Dithiosemicarbazone et bis(thiosemicarbazone).
- Figure 1-19** : Complexe binucléaire de dithiosemicarbazone.
- Figure 1-20** : Complexe de la 1-phénylglyoxal bis(*N*(3)-diéthylthiosemicarbazone) avec l'ion cuivre(II).
- Figure 1-21** : Complexes de dérivés de bis(thiosemicarbazones) avec le nickel(II).
- Figure 1-22** : Le cation [dichloro-2,6-diacetylpyridine-bis(thiosemicarbazone) fer(III)]⁺.
- Figure 1-23** : Complexe de la benzyle bis(thiosemicarbazone) avec le cadmium(II).
- Figure 1-24** : Complexe tétranucléaire avec pont disulfure.
- Figure 1-25** : Complexe polymérique [ZnC₁₆H₁₄N₆S₂]_∞.
- Figure 1-26** : Équilibre tautomérique des semicarbazones.
- Figure 1-27** : La semicarbazone du P-diméthyle aminobenzaldéhyde en configuration *trans*.

- Figure 1-28** : Complexe de nickel de la semicarbazone de l'isopropyl méthyl cétone.
- Figure 1-29** : Les modes de coordination des complexes de la semicarbazone du benzaldéhyde avec le ruthénium(II).
- Figure 1-30** : Complexe de cuivre(II) avec la semicarbazone de la 2-benzoylpyridine.
- Figure 1-31** : Complexe de la semicarbazone de la di-2-pyridyl cétone N^4 -phényl avec le cadmium(II).
- Figure 1-32** : Modes de complexation de la 2,6-diacétylpyridine bis(semicarbazone).
- Figure 1-33** : Le cation $[\text{Fe}(\text{DAPSC})\text{Cl}_2]^+$.
- Figure 1-34** : Isomères *cis* (*Z*) et *trans* (*E*) des oximes (R_1 plus gros que R_2).
- Figure 1-35** : Liaisons hydrogène dans les oximes (D : atomes électronégatifs, A : atome donneur de doublet).
- Figure 1-36** : Associations d'oximes par des liaisons hydrogène.
- Figure 1-37** : Liaisons hydrogène et coordination des oximes.
- Figure 1-38** : Réactivité du groupement oxime.
- Figure 1-39** : Formation de pont par le groupement oximato *cis* (a) et *trans* (b).
- Figure 1-40** : Différents modes de coordinations de la 2-pyridyl oxime.
- Figure 1-41** : Structures de $[\text{Co}^{\text{III}}\{(\text{py})\text{C}(\text{Me})\text{NO}\}_3]$ (a) et $[\text{Co}^{\text{III,II,III}}\{(\text{py})\text{C}(\text{Me})\text{NO}\}_6]^{2+}$ (b).
- Figure 1-42** : Structure du complexe tétranucléaire $[\text{Zn}_4(\text{L})_4\text{Cl}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$.
- Figure 1-43** : Le complexe bis(2,6-diacétylpyridinedioximato) nickel(IV).
- Figure 1-44** : Les complexes bis(*E,E*-dioximato)Ni(II) (a) et du dichlorure de tri(*E,E*-dioximato) nickel(II) (b).
- Figure 1-45** : Structure de $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Hdmg})_4]$.
- Figure 1-46** : Structure de $[\text{Cu}(\text{DAPDH}_2)\text{Cl}]_2\text{CuCl}_4$.
- Figure 1-47** : Le complexe $[\text{CoCl}(\text{gH})(\text{dpgH})\text{Py}]$.
- Figure 1-48** : Structure de $[\text{Ni}(\text{TRISOXH}_3)\text{Br}_2]$.
- Figure 1-49** : Structures de L1 et L2.
- Figure 1 - 50** : Structure de $\text{Ni}_2(\text{L1})\text{Cl}_4(\text{DMF})_2$.
- Figure 1-51** : Structure des complexes $\text{Ni}(\text{L2}).(\text{NO}_3)_2$ (a) et $[\text{Ni}_2(\text{L2})\text{Cl}_4(\text{DMF})_2]$ (b).
- Figure 1-52** : Ligand H_2L^4 avec thiosemicarbazone et semicarbazone.
- Figure 1-53** : Structure du complexe $[\text{Sm}(\text{HL}^4)_2](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- Figure 1-54** : Structures des complexes de la propiophénone oxime (a) et de sa semicarbazone ($\text{Y} = \text{O}$) ou thiosemicarbazone ($\text{Y} = \text{S}$) (b).
- Figure 2-1** : La thiosemicarbazone du thiophène-3-carboxaldéhyde (3TTSCH).
- Figure 2-2** : La bis(thiosemicarbazone) du thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde (2,3BTSTCH₂).

- Figure 2-3** : Vue en perspective de 3TTSCH et numérotation des atomes.
- Figure 2-4** : Plans des trois molécules indépendantes dans le cristal de la 3TTSCH.
- Figure 2-5** : Empilement des molécules de 3TTSCH dans le réseau cristallin.
- Figure 2-6** : Liaisons hydrogène intermoléculaires dans le cristal de 3TTSCH.
- Figure 2-7** : Vue en perspective de la 2,3BTSTCH₂, 2 H₂O et numérotation des atomes.
- Figure 2-8** : Plan de la molécule 2,3BTSTCH₂ dans la structure de 2,3BTSTCH₂, 2 H₂O.
- Figure 2-9** : Empilement des molécules dans la structure cristalline de 2,3BTSTCH₂, 2 H₂O.
- Figure 2-10** : Liaisons hydrogène intermoléculaires de 2,3BTSTCH₂, 2 H₂O ; (a) vue globale, (b) détails.
- Figure 2-11** : Vue en perspective de [Ni(3TTSC)₂] et numérotation des atomes.
- Figure 2-12** : Plan de la molécule [Ni(3TTSC)₂].
- Figure 2-13** : Empilement des molécules dans le cristal de [Ni(3TTSC)₂].
- Figure 2-14** : Liaisons hydrogène intermoléculaires dans le complexe [Ni(3TTSC)₂].
- Figure 2-15** : Vue en perspective de [ZnCl₂(3TTSCH)₂] et numérotation des atomes.
- Figure 2-16** : Géométrie autour du zinc dans le complexe [ZnCl₂(3TTSCH)₂].
- Figure 2-17** : Empilement des molécules dans le cristal de [ZnCl₂(3TTSCH)₂].
- Figure 2-18** : Liaisons hydrogène intermoléculaires pour [ZnCl₂(3TTSCH)₂].
- Figure 2-19** : Vue en perspective et numérotation des atomes pour le complexe [CdBr₂(3TTSCH)₂].
- Figure 2-20** : Empilement des molécules dans le cristal de [CdBr₂(3TTSCH)₂].
- Figure 2-21** : Liaisons hydrogène intermoléculaires de [CdBr₂(3TTSCH)₂].
- Figure 2-22** : Vue en perspective et numérotation des atomes pour le complexe [Ni(2,3BTSTCH)]Cl.
- Figure 2-23** : Plan de la molécule de [Ni(2,3BTSTCH)]Cl.
- Figure 2-24** : Empilement des molécules dans la structure cristalline de [Ni(2,3BTSTCH)]Cl.
- Figure 2-25** : Liaisons hydrogène intermoléculaires de [Ni(2,3BTSTCH)]Cl.
- Figure 2-26** : Vue en perspective et numérotation des atomes pour le complexe [C₆H₅N₂S][ZnCl₃(C₆H₄N₂S)].
- Figure 2-27** : Empilement des molécules (a) et liaisons hydrogène (b) dans le complexe [C₆H₅N₂S][ZnCl₃(C₆H₄N₂S)].
- Figure 2-28** : Courbe de DSC pour le ligand 3TTSCH.
- Figure 2-29** : Spectre de RPE de [Co(3TTSC)₂] à température ambiante.
- Figure 2-30** : Structure du complexe [Co(3TTSC)₂].
- Figure 2-31** : Structure des complexes [CuX(3TTSC)]₂.
- Figure 2-32** : Structure du complexe [CuBr₂(3TTSCH)].

Figure 2-33 : Structure de $[\text{CdX}_2(3\text{TTSCH})]$.

Figure 2-34 : Structure du complexe $[\text{CoBr}_2(2,3\text{BTSTCH}_2)]$.

Figure 2-35 : Structure du complexe $[(\text{NiBr}_2)_2(2,3\text{BTSTCH}_2)]$.

Figure 2-36 : Structure du complexe $[\text{Cu}(2,3\text{BTSTC})]$.

Figure 2-37 : Structure du complexe $[(\text{CuBr})_2(2,3\text{BTSC})]$.

Figure 2-38 : Structure des complexes $[\text{ZnCl}_2(2,3\text{BTSTCH}_2)]$, $[\text{CdCl}_2(2,3\text{BTSTCH}_2)]$ et $[\text{CdBr}_2(2,3\text{BTSTCH}_2)]$.

Figure 3-1 : Semicarbazone du thiophène-3-carboxaldéhyde (3STCH).

Figure 3-2 : Bis(semicarbazone) du thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde (2,3BSTCH₂).

Figure 3-3 : Vue en perspective et numérotation des atomes pour 3STCH.

Figure 3-4 : Plan de la molécule de 3STCH.

Figure 3-5 : Empilement des molécules de 3STCH dans le réseau cristallin.

Figure 3-6 : Liaisons hydrogène dans le réseau de 3STCH.

Figure 3-7 : Vue en perspective et numérotation des atomes pour 2,3BSTCH₂.

Figure 3-8 : Plans des molécules de 2,3BSTCH₂ (molécule 1 en haut ; molécule 2 en bas).

Figure 3-9 : Vue de la maille élémentaire selon l'axe *b*.

Figure 3-10 : Liaisons hydrogène intramoléculaires dans les molécules indépendantes.

Figure 3-11 : Liaisons hydrogène intermoléculaires dans la maille élémentaire de 2,3BSTCH₂.

Figure 3-12 : Structure de la molécule de $[\text{NiBr}(2,3\text{BSTCH}_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}$ et numérotation des atomes.

Figure 3-13 : Géométrie autour de l'ion nickel(II).

Figure 3-14 : Plan du cation $[\text{NiBr}(2,3\text{BSTCH}_2)(\text{H}_2\text{O})]^+$.

Figure 3-15 : Le complexe $[\text{NiBr}(2,3\text{BSTCH}_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}$ dans la maille.

Figure 3-16 : Vue de la maille élémentaire avec les liaisons hydrogène : (a) vue globale, (b) cas des ions bromure non complexés.

Figure 3-17 : Structure de $[\text{NiX}_2(3\text{STCH})_2]$.

Figure 3-18 : Structure de $[\text{CuX}_2(3\text{STCH})]$.

Figure 3-19 : Courbe de DSC pour le complexe $[\text{NiBr}(2,3\text{BSTCH}_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}$.

Figure 3-20 : Structure de $[\text{MCl}(2,3\text{BSTCH}_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$.

Figure 3-21 : Structure des complexes $[(\text{CuX})_2(2,3\text{BTSC})]$.

Figure 3-22 : Vue en perspective de la structure cristalline de la thiéno-[2,3-*d*] pyridazine.

Figure 3-23 : Plan de la thiéno-[2,3-*d*] pyridazine.

Figure 3-24 : Liaisons hydrogènes dans le réseau cristallin de la thiéno-[2,3-*d*] pyridazine.

Figure 3-25 : Plans des molécules dans le réseau de la thiéno-[2,3-*d*] pyridazine.

- Figure 4-1** : Structure de l'oxime du thiophène-3-carboxaldéhyde (3TCOH).
- Figure 4-2** : Structure la bis(oxime) du thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde (2,3BTCOH₂).
- Figure 4-3** : Structure de la 2-acétamido-3-carboxaldoxime thiophène.
- Figure 4-4** : Molécules indépendantes de l'oxime du thiophène-3-carboxaldéhyde (3TCOH).
- Figure 4-5** : Molécule sans désordre de l'oxime du thiophène-3-carboxaldéhyde (3TCOH).
- Figure 4-6** : Vue en perspective et numérotation de 2,3BTCOH₂.
- Figure 4-7** : Plan de la molécule de 2,3BTCOH₂.
- Figure 4-8** : Liaisons hydrogène intermoléculaires dans le cristal de 2,3BTCOH₂.
- Figure 4-9** : Empilement des molécules de 2,3BTCOH₂ dans le réseau cristallin.
- Figure 4-10** : Vue en perspective et numérotation de la 2-acétamido-3-carboxaldoxime thiophène.
- Figure 4-11** : Plan de la molécule de 2-acétamido-3-carboxaldoxime thiophène.
- Figure 4-12** : Liaisons hydrogène intermoléculaires dans le cristal de la 2-acétamido-3-carboxaldoxime thiophène.
- Figure 4-13** : Empilement des molécules de 2-acétamido-3-carboxaldoxime thiophène dans le réseau cristallin.
- Figure 4-14** : Vue en perspective de [CoCl₂(3TCOH)₄].
- Figure 4-15** : Vue en perspective de [CuCl₂(3TCOH)₄].
- Figure 4-16** : Vue en perspective de [CoBr₂(3TCOH)₄] avec numérotation des atomes (les atomes non numérotés sont définis par symétrie).
- Figure 4-17** : Géométrie de [CoBr₂(3TCOH)₄].
- Figure 4-18** : Plans des molécules des ligands dans le complexe [CoBr₂(3TCOH)₄].
- Figure 4-19** : Liaisons hydrogène intermoléculaires du complexe [CoBr₂(3TCOH)₄].
- Figure 4-20** : Empilement des molécules dans le cristal de [CoBr₂(3TCOH)₄] selon l'axe *a*.
- Figure 4-21** : Vue en perspective de [NiBr₂(3TCOH)₄] avec numérotation des atomes.
- Figure 4-22** : La géométrie de [NiBr₂(3TCOH)₄].
- Figure 4-23** : Plan des molécules de ligands dans le complexe [NiBr₂(3TCOH)₄].
- Figure 4-24** : Liaison hydrogène intermoléculaire de complexe [NiBr₂(3TCOH)₄].
- Figure 4-25** : Empilement des molécules dans le cristal de [NiBr₂(3TCOH)₄].
- Figure 4-26** : Courbe de DSC pour le complexe [CuCl₂(3TCOH)₄].
- Figure 4-27** : Structure du complexe [NiCl₂(3TCOH)₄].
- Figure 4-28** : Structure du complexe [CuBr₂(3TCOH)₂].
- Figure 4-29** : Structure des complexes [CdCl₂(3TCOH)]₂ et [CdBr₂(3TCOH)]₂.
- Figure 4-30** : Structure de [NiCl₂(2,3BTCOH₂)].

Figure 4-31 : Structure de $[\text{CuCl}_2(2,3\text{BTCOH}_2)]$.

Figure 4-32 : Structure de $[\text{CuBr}(2,3\text{BTCOH})]_2$.

Figure 4-33 : Structure de $[\text{CdBr}_2(2,3\text{BTCOH}_2)]$.

Figure 5-1 : Photographies microscopiques (x 40) des trois souches étudiées.

ANNEXE 4

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 : Modes de coordination dans les complexes de thiosemicarbazones.

Tableau 1-2 : Les modes de coordination des semicarbazones.

Tableau 1-3 : Modes de coordination.

Tableau 2-1 : Données analytiques de 3TTSCH et de ses complexes.

Tableau 2-2 : Données analytiques de la 2,3BTSTCH₂ et de ses complexes.

Tableau 2-3 : Conditions d'enregistrement et résultats des affinements pour le ligand 3TTSCH.

Tableau 2-4 : Distances et angles interatomiques du ligand 3TTSCH.

Tableau 2-5 : Longueurs (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène intermoléculaires de 3TTSCH.

Tableau 2-6 : Conditions d'enregistrement et résultats des affinements pour 2,3BTSTCH₂, 2H₂O.

Tableau 2-7 : Distances (Å) et angles interatomiques (°) pour la 2,3BTSTCH₂, 2H₂O.

Tableau 2-8 : Longueurs (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène intermoléculaires de 2,3BTSTCH₂, 2 H₂O.

Tableau 2-9 : Conditions d'enregistrement et résultats des affinements de [Ni(3TTSC)₂].

Tableau 2-10 : Distances et angles interatomiques de [Ni(3TTSC)₂].

Tableau 2-11 : Conditions d'enregistrement et résultats des affinements pour [ZnCl₂(3TTSCH)₂].

Tableau 2-12 : Distances et angles interatomiques de [ZnCl₂(3TTSCH)₂].

Tableau 2-13 : Longueurs (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène intermoléculaires de [ZnCl₂(3TTSCH)₂].

Tableau 2-14 : Conditions d'enregistrement et résultats des affinements de [CdBr₂(3TTSCH)₂].

Tableau 2-15 : Distances et angles interatomiques de [CdBr₂(3TTSCH)₂].

Tableau 2-16 : Longueurs (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène intermoléculaires de [CdBr₂(3TTSCH)₂].

Tableau 2-17 : Conditions d'enregistrement et résultats des affinements de [Ni(2,3BTSTCH)]Cl.

Tableau 2-18 : Distances et angles interatomiques de [Ni(2,3BTSTCH)]Cl.

Tableau 2-19 : Longueurs (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène intermoléculaires de [Ni(2,3BTSTCH)]Cl.

Tableau 2-20 : Conditions d'enregistrement et résultats des affinements de $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{S}][\text{ZnCl}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S})]$.

Tableau 2-21 : Distances et angles interatomiques de $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{S}][\text{ZnCl}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S})]$.

Tableau 2-22 : Résumé des structures cristallines.

Tableau 2-23 : Principales bandes dans l'IR et IR lointain de 3TTSCH et de ses complexes (cm^{-1}).

Tableau 2-24 : Déplacements chimiques (ppm) pour 3TTSCH et ses complexes avec le zinc et le cadmium.

Tableau 2-25 : Principales bandes dans l'IR et IR lointain de 2,3BTSTCH₂ et de ses complexes (cm^{-1}).

Tableau 2-26 : Déplacements chimiques (ppm) pour 2,3BTSTCH₂ et ses complexes avec le Zn(II) et le Cd(II).

Tableau 3-1 : Données analytiques pour le ligand 3STCH et ses complexes.

Tableau 3-2 : Données analytiques pour le ligand 2,3BSTCH₂ et ses complexes.

Tableau 3-3 : Conditions d'enregistrement et résultats des affinements pour le ligand

Tableau 3-4 : Distances et angles interatomiques du ligand 3STCH.

Tableau 3-5 : Caractéristiques des liaisons hydrogène de 3STCH.

Tableau 3-7 : Distances et angles interatomiques du ligand 2,3BSTCH₂.

Tableau 3-8 : Caractéristiques des liaisons hydrogène de 2,3BSTCH₂.

Tableau 3-9 : Conditions d'enregistrement et résultats des affinements pour le complexe $[\text{NiBr}(2,3\text{BSTCH}_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}$.

Tableau 3-10 : Distances et angles interatomiques du complexe $[\text{NiBr}(2,3\text{BSTCH}_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}$.

Tableau 3-11 : Caractéristiques des liaisons hydrogène de $[\text{NiBr}(2,3\text{BSTCH}_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}$.

Tableau 3-12 : Principales bandes des spectres infrarouge et infrarouge lointain (cm^{-1}).

Tableau 3-13 : Déplacements chimiques (ppm) pour le ligand.

Tableau 3-14 : Principales bandes des spectres infrarouge et infrarouge lointain (cm^{-1}).

Tableau 3-15 : Principaux pics spectres de RMN ¹H du ligand.

Tableau 3-16 : Conditions d'enregistrement et résultats des affinements de thiéno-[2,3-*d*] pyridazine.

Tableau 3-17 : Distances et angles interatomiques de thiéno-[2,3-*d*] pyridazine.

Tableau 3-18 : Caractéristiques des liaisons hydrogène de la thiéno-[2,3-*d*] pyridazine.

Tableau 4-1 : Données analytiques pour le ligand 3TCOH et ses complexes.

Tableau 4-2 : Données analytiques pour le ligand 2,3BTCOH₂ et ses complexes.

Tableau 4-3 : Conditions d'enregistrement et résultats des affinements de 2,3BTCOH₂.

Tableau 4-4 : Distances et angles interatomiques de 2,3BTCOH₂.

Tableau 4-5 : Longueurs (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène intermoléculaires de 2,3BTCOH₂.

Tableau 4-6 : Conditions d'enregistrement et résultats des affinements de la 2-acétamido-3-carboxaldoxime thiophène.

Tableau 4-7 : Distances et angles interatomiques de la 2-acétamido-3-carboxaldoxime thiophène.

Tableau 4-8 : Longueurs (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène intermoléculaires de la 2-acétamido-3-carboxaldoxime thiophène.

Tableau 4-9 : Conditions d'enregistrement et résultats des affinements pour [CoBr₂(3TCOH)₄].

Tableau 4-10 : Distances et angles interatomiques pour [CoBr₂(3TCOH)₄].

Tableau 4-11 : Taux d'occupation pour les atomes désordonnés dans la structure de [CoBr₂(3TCOH)₄].

Tableau 4-12 : Conditions d'enregistrement et résultats des affinements de [NiBr₂(3TCOH)₄].

Tableau 4-13 : Distances et angles interatomiques de [NiBr₂(3TCOH)₄].

Tableau 4-14 : Taux d'occupation pour les atomes désordonnés dans la structure de [NiBr₂(3TCOH)₄].

Tableau 4-15 : Principales bandes (IR et IR lointain) de 3TCOH et ses complexes (cm⁻¹).

Tableau 4-16 : Déplacements chimiques (ppm) pour 3TCOH et ses complexes de cadmium (II).

Tableau 4-17 : Principales bandes dans l'IR et IR lointain de 2,3BTCOH₂ et de ses complexes (cm⁻¹).

Tableau 4-18 : Déplacements chimiques (ppm) pour 2,3BTCOH₂ et le complexe [CdBr₂(2,3BTCOH₂)].

Tableau 5-1 : Références des espèces fongiques isolées de patients.

Tableau 5-2 : Références des souches bactériennes testées.

Tableau 5-3 : Activités antifongiques : diamètre d'inhibition en mm/CMI₈₀ en µg.mL⁻¹ (CMI₈₀ en mol.L⁻¹) pour 3TTSCH et ses complexes (Les valeurs pour l'amphotéricine B serviront de référence également pour les tableaux suivants).

Tableau 5-4 : Concentration minimale inhibitrice (µg.mL⁻¹) sur les souches bactériennes gram+ et gram- (LH = 3TTSCH).

Tableau 5-5 : Activités antifongiques : diamètre d'inhibition en mm/CMI₈₀ en µg.mL⁻¹ (CMI₈₀ en mol.L⁻¹) du 2,3BTBTSCH₂ et de ses complexes.

Tableau 5-6 : Activités antifongiques : CMI₈₀ en µg.mL⁻¹ (CMI₈₀ en mol.L⁻¹) de 3STCH et de ses complexes.

Tableau 5-7 : Activités antifongiques : CMI₈₀ en µg.mL⁻¹ (CMI₈₀ en mol.L⁻¹) de 2,3BSTCH₂ et de ses complexes.

Tableau 5-8 : Activités antifongiques : diamètre d'inhibition en mm/ CMI_{80} en $\mu\text{g.mL}^{-1}$ (CMI_{80} en mol.L^{-1}) pour 3TCOH et ses complexes.

Tableau 5-9 : Activités antifongiques : diamètre d'inhibition en mm/ CMI_{80} en $\mu\text{g.mL}^{-1}$ (CMI_{80} en mol.L^{-1}) pour 2,3BTCOH₂ et ses complexes.

Tableau 5-10 : Résultats des tests de cytotoxicité sur les composés actifs.

Titre

Synthèse, caractérisation structurale de complexes de thiosemicarbazones, semicarbazones et oximes mono et bifonctionnelles d'aldéhydes thiophéniques avec des métaux de transition. Etude de propriétés biologiques.

Résumé

Les thiosemicarbazones, les semicarbazones et les oximes du thiophène-3-carboxaldéhyde et du thiophène-2,3-dicarboxaldéhyde réagissent avec les chlorures et/ou bromures de cobalt(II), nickel(II), cuivre(II), zinc(II) et cadmium(II) pour conduire à diverses espèces complexes. Les structures des ligands et des complexes ont été déterminées principalement par cristallographie et par spectroscopie infrarouge. Leurs propriétés antifongiques ont été testées vis à vis de trois souches : *Candida albicans* et *glabrata* et *Aspergillus fumigatus*.

Mots clés

Complexes ; thiosemicarbazone ; semicarbazone ; oxime ; propriétés biologiques

Title

Synthesis, structural characterization of complexes obtained with mono and bifunctional thiosemicarbazones, semicarbazones and oximes deriving from thiophene aldehydes, with transition metals. Study of some biological effects.

Abstract

The thiophene-3-carboxaldehyde and thiophene-2,3-dicarboxaldehyde thiosemicarbazones, semicarbazones and oximes react with cobalt(II), nickel(II), copper(II), zinc(II) and cadmium(II) chlorides and/or bromides to give various complex species. The structures of the ligands and the complexes were determined mainly on the basis of crystallography and infrared spectroscopy. Their antifungal properties were tested against three strains: *Candida albicans* and *glabrata* and *Aspergillus fumigatus*.

Keywords

Complexes ; thiosemicarbazone ; semicarbazone ; oxime ; biological effects